

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENATA DA SILVA

ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL
UTILIZANDO CAULINITA

CURITIBA

2018



RENATA DA SILVA

ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL
UTILIZANDO CAULINITA

Tese apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Doutora em Química, no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

5586e

Silva, Renata da
Estabilização de emulsões de óleo de castanha do Brasil utilizando
caulinita [recurso eletrônico] / Renata da Silva. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Rilton Alves de Freitas .

1. Castanha-do-brasil. 2. Emulsões. 3. Óleos vegetais. 4. Caulim. 5.
Bertholletia excelsa. I. Universidade Federal do Paraná. II. Freitas, Rilton
Alves de. III. Título.

CDD: 634.575

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE ÓLEO DE CASTANHA DO
BRASIL UTILIZANDO CAULINITA**

por

RENATA DA SILVA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Tania Mari Bellé Bresolin
Dep. de Farmácia – UNIVALI



Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer
Dep. de Eng. Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de julho de 2018.

Ao meu pai Roberto, pela humildade e amor
A minha mãe Romilda, minha fortaleza

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente as forças que tudo regem, ao senhor do tempo e de todos, ao Universo, aos Astros, Ogum, Anjos, Marias, Ganesha, Jah, Deusas, Deuses, aos grandes revolucionários Jesus Cristo e Siddharta Gautama, a mãe natureza que maravilhosamente dispõe tudo o que precisamos para suprir nossas necessidades, plantas para curar, intuição para nos proteger e alimentos para nutrir. A todas as forças que sinto regendo, com quaisquer nomes que possam ter.

Ao Professor Doutor Rilton Alves de Freitas que desde o mestrado me guiou cientificamente, honrando dia após dia o significado da palavra Orientador, obrigada pela paciência.

Aos meus pais Roberto e Romilda que acima de qualquer, qualquer situação só me mostraram amor e mais amor. E grandiosamente a minha família que em meio há tantas turbulências, minha fortaleza sempre estiveram comigo, mesmo eu não estando ali naquele momento, ressignificando tudo outra vez. Minha avó Rose, a maior expressão de força e fé que eu possa sentir, nossa matriarca não tenho palavras para expressar sua grandiosidade, tenho muita gratidão em ser fruto de duas mulheres fortes e guerreiras, que me ensinam a transcender cada dificuldade. A minha madrinha Rosilda sempre disposta, seu amor se faz presente sempre.

Ao meu companheiro e amigo Fábio que através da arte e da musicalidade, foi me resgatando, me mostrou um novo olhar sobre aceitação, adquirindo mais leveza e criatividade para viver a vida e me apresentou a “tarja branca”.

À minha amiga Milca que me mostrou um pouco da cultura oriental, que através da meditação estou aprendendo a respirar e me observar, além disso esteve comigo o tempo todo, desde que nossas vidas se encontraram. À minha amiga Lyslaine que nunca sabia o que aconselhar, mas eu te garanto, olhar para ti é ver um conselho, seu jeito forte e guerreiro. Ao meu amigo Willian que trouxe a alegria em conviver em um momento em que estar presente na Universidade era algo tão difícil. À amiga Carol que me acompanhou no divã inúmeras vezes, foi um exemplo de mudança, tenho muito orgulho de você Carolis. À amiga Andressa que quando chegou ao laboratório fizemos um casulo de alegria. Ao Guilherme, ao Cleverton, ao Marco e a Vivian, mais que colegas de laboratório nós formamos um grupo em que, cada um de nós doava um pouquinho do seu tempo ao outro, cada qual com sua virtude, obrigada por passarem nesse plano comigo, saudade de vocês.

À Enriqueta pela insistência e credibilidade.

À Professora Doutora Izabel Cristina Riegel Vidotti, que me acompanha desde o mestrado, suas contribuições científicas e filosóficas foram fundamentais na minha formação.

À Professora Doutora Sônia Zawadzki pelas contribuições científicas, filosóficas e seu olhar empático, obrigada.

À Professora Doutora Tânia Mari Bellé Bresolin por contribuir cientificamente com meu trabalho.

À Professora Doutora Maria Rita Sierakowski pela convivência e aprendizado.

Ao Professor Doutor Fernando Wypych por ceder a caulinita e contribuir cientificamente com meu trabalho.

Ao Doutor Guilherme Picheth pela dedicação e parceria na produção de artigos.

Ao Israel Henrique Bini, sempre muito prestativo em realizar as análises de microscopia de fluorescência confocal.

Aos colegas de laboratório, Jô, João, Mariana, Romely, Hellen, Gabi, Vivian, Isabella, Ravena, Fer, Cassiano, Carlos, Breno, Lucas e Bianca pelos tempos de convívio.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR e a todos os demais colaboradores do Programa.

À CAPES e ao programa REUNI, e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

***“Há riqueza bastante no mundo para as necessidades do homem, mas não
para a sua ambição.”
(Mahatma Gandhi)***

Porbandar, 2 de outubro de 1869 — Nova Déli, 30 de janeiro de 1948

***“Se as portas da percepção estivessem limpas, tudo apareceria para o
homem tal como é: infinito.”
(William Blake)***

Londres, 28 de novembro de 1757 — Londres, 12 de agosto de 1827

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o papel de partículas de caulinita na estabilização de emulsões contendo óleo de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), um componente natural que é empregado na indústria cosmética como fase oleosa e agente emoliente. As emulsões aqui estudadas, bem como as demais matérias primas naturais utilizadas neste trabalho, são de grande interesse, pois permitem o desenvolvimento de produtos de química verde, sem utilizar materiais sintéticos e com uma menor agressão ao meio ambiente, comparados ao uso de surfactantes moleculares. As emulsões foram preparadas por agitação mecânica após prévia dispersão das partículas de caulinita através de ultrassom em água. Inicialmente, investigou-se a interação de caulinita com óleo de castanha do Brasil e água. A fim de verificar a capacidade desta partícula em aderir na interface óleo/água e assim formar emulsões do tipo Pickering. Os resultados revelaram um ângulo de contato reduzido (AC) com solventes hidrofóbicos, exibindo um baixo AC aparente com óleo ($24,8 \pm 3,0^\circ$) e um componente dispersivo dominante ($\gamma_s^d = 42.4 \pm 1.3 \text{ mJ m}^{-2}$). O caráter hidrofóbico do lado siloxânico das camadas de caulinita favoreceu a capacidade de adsorção em gotículas água/óleo, melhorando a estabilização da emulsão em função da concentração de partículas por um período de 7 dias. O teor de ácidos graxos não esterificados presentes no óleo de castanha do Brasil, com base no índice de acidez ($1,24 \pm 0,5\% \text{ m/m}$), foi responsável parcialmente pela emulsão em maior fração de óleo e interferência no tipo de emulsão formada pela adsorção deste na caulinita gerando auto-emulsificação. Testes de emulsificação com óleo mineral, caulinita e água, com a adição gradual de ácido oleico, confirmam a influência do ácido graxo livre na formação das emulsões. A organização da emulsão foi analisada por microscopia confocal de fluorescência que demonstrou partículas semelhantes a placas de caulinita depositadas em toda a interface água/óleo. Em conjunto, os resultados confirmaram a capacidade das partículas para se adsorverem e estabilizar as emulsões, gerando o efeito Pickering. Adicionalmente, o aumento da concentração de caulinita foi proporcional à adsorção na interface. As formulações de emulsões com óleo de castanha do Brasil contendo diferentes forças iônicas favoreceram o aumento da hidrofobicidade da partícula e a redução da estabilidade da emulsão, e a presença de goma guar não contribuiu para aumentar a estabilização das emulsões. O tipo de emulsão formada e as inversões de fases também foram investigadas por microscopia confocal de fluorescência e por medidas de condutividade que indicaram uma inversão de fase do tipo catastrófica. Assim, conclui-se que a caulinita pode formar emulsões óleo/água quando há presença de ácidos graxos livres na formulação e que a caulinita, isoladamente, apresenta menor capacidade emulsificante para o sistema estudado.

Palavras chave: Pickering, estabilização com partícula, óleo vegetal, Caulim, argilomineral, emulsões água-óleo, *Bertholletia excelsa*.

ABSTRACT

This paper investigated the role of kaolinite particles in the stabilization of emulsions containing Brazil nut oil (*Bertholletia excelsa*), a natural component that is used in the cosmetic industry as an oil phase and emollient agent. The emulsions studied here, as well as the other natural raw materials used in this work, are of great interest, since they allow the development of green chemistry products, without using synthetic materials and with less aggression to the environment, compared to the use of molecular surfactants. The emulsions were prepared by mechanical stirring after prior dispersion of the kaolinite particles by ultrasonication in water. Initially, the interaction of kaolinite with Brazil nut oil and water was investigated. In order to verify the ability of this particle to adhere at the oil / water interface and thus form emulsions of the Pickering type. The results showed a reduced contact angle (AC) with hydrophobic solvents, exhibiting an apparent low AC with oil ($24.8 \pm 3.0^\circ$) and a dominant dispersive component (γ^d). The hydrophobic character of the siloxane side of the kaolinite layers favored the adsorption capacity in water / oil droplets, improving the stabilization of the emulsion as a function of the concentration of particles for a period of 7 days. The content of non-esterified fatty acids present in Brazil nut oil, based on the acid value ($1.24 \pm 0.5\%$ m / m), was partially responsible for the emulsion in a larger fraction of oil and interference in the type of emulsion formed by the adsorption of this in the kaolinite generating autoemulsification. Emulsification tests with mineral oil, kaolinite and water, with the gradual addition of oleic acid, confirm the influence of the free fatty acid in the formation of the emulsions. The organization of the emulsion was analyzed by fluorescence confocal microscopy which demonstrated particles similar to kaolinite plaques deposited throughout the water / oil interface. Together, the results confirmed the ability of the particles to adsorb and stabilize the emulsions, generating the Pickering effect. In addition, the increase in kaolinite concentration was proportional to the adsorption at the interface. Emulsions formulations with Brazilian nut oil containing different ionic strengths favor increased particle hydrophobicity and reduced emulsion stability, and the presence of guar gum did not contribute to enhanced emulsion stabilization. The type of emulsion formed and the phase inversions were also investigated by confocal fluorescence microscopy and by conductivity measurements indicating a catastrophic type phase inversion. Thus, it is concluded that kaolinite may form oil / water emulsions when free fatty acids are present in the formulation and that kaolinite alone has a lower emulsifying capacity for the studied system.

Keywords: Pickering, particle stabilization, vegetable oil, kaolin, clay minerals, water-oil emulsions, *Bertholletia excelsa*.

LISTA DE FIGURA

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS FISICOS DE INSTABILIDADE DE EMULSÃO	18
FIGURA 2 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE ESTABILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS PARA EMULSÕES PICKERING ÓLEO-EM-ÁGUA (O/A) E ÁGUA-EM-ÓLEO (A/O). O ÂNGULO DE CONTATO DETERMINA O TIPO DE EMULSÃO FORMADA.	24
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA.....	29
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DO SISTEMA CRISTALINO TRICLÍNICO E OS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA.....	30
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA ESTRUTURA DA CAULINITA MOSTRANDO SUAS DIFERENTES SUPERFÍCIES E SUAS DIVERSAS POSSIBILIDADES DE BORDA CONFORME AS FACES EXPOSTAS.	32
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE GLICEROL E DOS DIFERENTES TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS QUE PODEM SER OS GRUPOS R E UM ESPECTRO REPRESENTATIVO DE 1H RMN DE UMA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA COM A RESPECTIVA ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DA UNIDADE DE GLICEROL E DO ÁCIDO GRAXO	37
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA GOMA GUAR.....	38
FIGURA 8 - SIGNIFICADO DA NOMENCLATURA NAS AMOSTRAS PREPARADAS COM GOMA GUAR.	48
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DAS ALTURAS MEDIDAS DOS VOLUMES DAS EMULSÕES CREMEADAS OU SEDIMENTADAS.	49
FIGURA 10 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM-REALIZADAS EM EQUIPAMENTO BIORAD EXCALIBUR – FTIR. A AMOSTRA FOI PREPARADA EM PASTILHA DE KBR, ACUMULAÇÃO DE 16 VARREDURAS COM RESOLUÇÃO DE 4 CM-1 EM UMA FAIXA DE VARREDURA DE NÚMERO DE ONDA.....	52
FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A AMOSTRA DE CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ REALIZADAS EM	

EQUIPAMENTO SHIMADZU XRD 6000 COM RADIAÇÃO DE CUKA ($\lambda = 0,15418 \text{ NM}$), 40 KV E 30 MA, VELOCIDADE DE VARREDURA $0,5^\circ.\text{MIN}^{-1}$	53
FIGURA 12 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA A AMOSTRA DE CAULINITA REALIZADA EM EQUIPAMENTO NETZSCH STA 449 F3 JUPITER 25-1000°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE $5^\circ\text{C}.\text{MIN}^{-1}$ EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.	54
FIGURA 13 - MICROGRAFIAS OBTIDAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ APÓS TRATAMENTO COM ULTRASSOM COM 20.000X (A), 60.000X (B) E 80.000X (C) DE AMPLIAÇÃO.....	55
FIGURA 14 - PERFIL DE GOTA E ÂNGULOS DE CONTATO APARENTE DA ÁGUA, ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL, GLICEROL, DIODOMETANO E MEDIDOS SOBRE SUPERFÍCIES DE CAULINITA.....	56
FIGURA 15 - POTENCIAL ZETA (MV), EM FUNÇÃO DO PH PARA DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS DA DISPERSÃO DE 1G.L-1 CAULINITA A 0 MOL.L-1 DE NaCl, 0,001MOL.L-1DE NaCl, 0,01MOL.L-1DE NaCl, 0,1MOL.L-1DE NaCl E 1 MOL.L-1DE NaCl.	60
FIGURA 16 - ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL USANDO CDCl_3 COMO SOLVENTE, A 25°C	62
FIGURA 17 - VISCOSIDADE (MPA.S) DAS SOLUÇÕES DE GOMA GUAR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (G.L-1) À UMA TAXA DE CISALHAMENTO DE 350S^{-1}	64
FIGURA 18 - DEPENDÊNCIA DA FRAÇÃO DE ÓLEO DE CASTANHA EMULSIFICADA NO BRASIL APÓS 24H, DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA PARA TODAS AS FRAÇÕES.	67
FIGURA 19 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONTENDO RAZÕES DISTINTAS DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL ($\text{FO/A} = 0,1, 0,25, 1,0 \text{ E } 4,0$) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA NOS TEMPO DE 0,1, 24 E 168 HORAS.....	68
FIGURA 20 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO MINERAL $\text{FO/A}_{0,25}$, $\text{FO/A } 1,0$ E $\text{FO/A}_{4,0}$ CONTENDO 1 % DE CAULINITA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO (AO) NOS TEMPOS 0, 1, 24, 168 HORAS.....	71

FIGURA 21 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO MINERAL FO/A0,25, FO/A1,0 E FO/A4,0 , EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA NOS TEMPOS 0, 1, 24, 168 HORAS.....	72
FIGURA 22 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONTENDO RAZÕES DISTINTAS DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL (FO/A= 0,1, 0,25, 1,0 E 4,0) CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GOMA GUAR (0, 0,15 0,30 , 0,60 E 1 %) E 1 % DE CAULINITA NOS TEMPOS DE 0,1, 24 E 168 HORAS..	74
FIGURA 23 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DA AUTO-EMULSÃO DE ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL.	75
FIGURA 24 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DOS SISTEMAS EMULSIONADOS NO TEMPO ZERO, PARA AS SEGUINTE FRAÇÕES DE ÓLEO/ÁGUA FO/A = 0,25; 0,3; 0,5; 0,6 E 0,8, CONTENDO 1% DE PARTÍCULA DE CAULINITA.....	76
FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE FO/A = 0,25 (ESQUERDA) E 4,0 (DIREITA) EMULSÕES APÓS 24H CONTENDO 0,15% (TOPO), 0,6% (MEIO) E 1,0% (INFERIOR) DE CAULINITA.	79
FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TIPO DE EMULSÃO FORMADA PARA FO/A= 0,25 E 4,0.....	80
FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE FO / A 0,25 E 4,0 EMULSÕES APÓS 24H CONTENDO 1,0% EM MASSA DE CAULINITA E 0,01 MOL.L-1 (TOPO), 0,1 MOL.L-1 E 1,0 MOL.L-1 E NACL.....	82
FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES MULTIPLAS E EMULSÕES SIMPLES, ONDE A SE REFERE A COMPONENTE POLAR E O AO COMPONENTE APOLAR.....	84
FIGURA 29 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE FO/A 1,0 CONTENDO 1,0% (M/M) DE CAULINITA AO LONGO DE 20 HORAS.....	86
FIGURA 30 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE F O/A 4,0 CONTENDO 1,0% EM MASSA DE CAULINITA AO LONGO DE 20 HORAS.....	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RESERVA E PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAULIM POR PAISES EM 2013 E 2014.....	27
TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE ELEMENTOS NA CASTANHA DO BRASIL EXPRESSOS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE AMOSTRA.....	35
TABELA 3 - FRAÇÃO DE FASE DE ÓLEO E ÁGUA (O/A) E PORCENTAGENS MASSA/MASSA EMPREGADAS NA FORMULAÇÃO DE EMULSÃO	46
TABELA 4 - FRAÇÕES DE ÓLEO MINERAL/ÁGUA E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAULINITA.....	47
TABELA 5 - FRAÇÕES DE ÓLEO/ÁGUA E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO OLEICO PARA AMOSTRAS COM 1%(M/M) DE CAULINITA	47
TABELA 6 - FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A FORMAÇÃO DE EMULSÃO COM ADIÇÃO DE GOMA GUAR: FRAÇÃO DE ÓLEO UTILIZADA, % DE CAULINITA E PORCENTAGEM DE GOMA GUAR SOBRE A FASE AQUOSA..	48
TABELA 7 - ENERGIA DA SUPERFÍCIE DA CAULINITA (γ_S^{Tot}) SEGREGADA EM COMPONENTES DISPERSIVOS (γ_S^{d}) E POLARES (γ_S^{p}) DADOS PELO OWENS-WENDT (OWRK).....	57
TABELA 8 - VALORES DE TENSÃO SUPERFICIAL E INTERFACIAL OBTIDO PELO MÉTODO DA GOTA PENDENTE A 25 °C	58
TABELA 9 - CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E SATURADOS NO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL OBTIDO POR RMN DE ^1H	63

LISTA DE SIGLAS

A	– Água
AC	– Ângulo de contato
AO	– Ácido oleico
Cau	– Caulinita
DRX	– Difração de Raio X
O	– Óleo
A/O	– Emulsão água em óleo
O/A	– Emulsão óleo em água
O/A/O	– Emulsão óleo em água em óleo
HLB	– Equilíbrio hidrofílico lipofílico
RMN	– Ressonância Magnética Nuclear

LISTA DE SÍMBOLOS

$f_{o/a}$ – fração de óleo em água

γ – Tensão superficial

γ_S^d – componentes dispersivos do sólido

γ_S^p – componentes polares do sólido

γ_L^d – componentes dispersivos do líquido

γ_L^p – componentes polares do líquido

γ_S^{Tot} – energia livre de superfície total

ε – Espalhabilidade

PI – Ponto isoelétrico

W_a – Trabalho de adesão

W_c – Trabalho de coesão

Θ – ângulo de contato

r – raio

ΔG – variação da energia livre Gibbs

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.1.1 Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 EMULSÃO DE PICKERING.....	22
3.2 PARTICULAS COM CARÁTER JANUS	25
3.3 CAUNILITA	26
3.4 ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL	34
3.5 GALACTOMANANAS	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA	40
4.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	40
4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	40
4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X.....	41
4.1.4 TERMOGRAVIMETRIA.....	41
4.1.5 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO E TENSÍMETRIA	41
4.2 DETERMINAÇÃO POR POTENCIAL ZETA DA CAULINITA	42
4.3 PURIFICAÇÃO DA GALACTOMANANA.....	43
4.4 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA DE SOLUÇÕES COM GOMA GUAR.....	43
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CASTANHA DO PARÁ.....	43
4.5.1 CONTEÚDO DE ÁCIDO GRAXO DETERMINADO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	43
4.5.2. ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL	44
4.6 DESENVOLVIMENTO DAS EMULSÕES	44
4.6.1 EMULSÕES ÓLEO MINERAL-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA E ÁCIDO OLEICO	46
4.6.2 EMULSÕES ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL EM PRESENÇA DE CAULINITA E GOMA GUAR.....	48
4.6.3 ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA	49
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES	50
4.7.1 MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA A LASER	50

4.7.2. CONDUTIVIDADE DA EMULSÕES E INVERSÃO DE FASES	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA	51
5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	51
5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIO X.....	52
5.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	53
5.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	54
5.1.5 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO.....	55
5.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOLÉTRICO DA CAULINITA.....	59
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL: CONTEÚDO DE ÁCIDO GRAXO DETERMINADO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	61
5.4 ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA GOMA GUAR.....	63
5.5 ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES COM CAULINITA.....	65
5.5.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA	66
5.5.2 EMULSÕES ÓLEO MINERAL-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA E ÁCIDO OLEICO	69
5.5.3 EMULSÕES ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL EM PRESENÇA DE CAULINITA E GOMA GUAR.....	73
5.6 MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES E INVERSÃO DE FASES.....	75
5.6.1 CONDUTIVIDADE E INVERSÃO DE FASES	75
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	88
7. REFERÊNCIAS.....	90
ANEXO 1	99
ARTIGOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS NO PERÍODO	99

1. INTRODUÇÃO

Quando dois líquidos imiscíveis são mecanicamente misturados, há formação de uma emulsão, caracterizada por uma pequena gotícula de um líquido embebida por uma fase contínua (RAMSDEN, 1903; BINKS; HOROZOV, 2008).

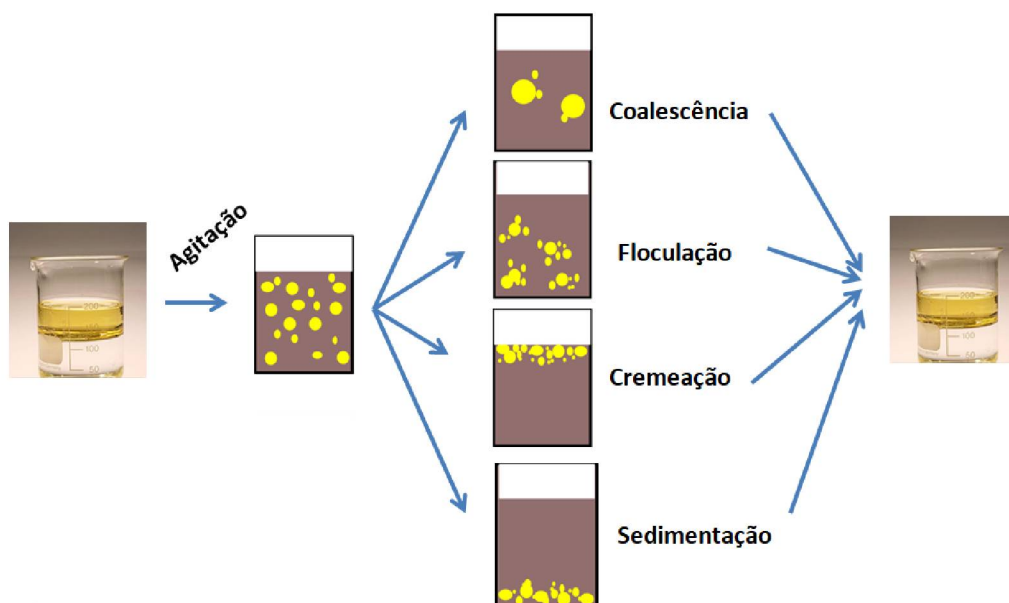
As emulsões podem ser classificadas em macroemulsões e microemulsões dependendo do tamanho de gota formada. A estabilidade dessas emulsões é regulada pelas tensões interfaciais, que, no caso das microemulsões são muito baixas ($\sim 10^{-2}$ mN/m), favorecendo, assim, sua formação e estabilidade (HOROZOV *et al.*, 2005; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013)

Já as macroemulsões apresentam tensão interfacial mais elevada, quando comparadas com as microemulsões, gerando uma baixa estabilidade termodinâmica do sistema. Possuem o tamanho da fase dispersa normalmente entre 1 a 100 μ m. São termodinamicamente instáveis, pois sua separação de fases resulta na redução da energia livre do sistema. Entretanto, o mecanismo cinético envolvido na desestabilização das emulsões é tão lento que as emulsões podem ser consideradas metaestáveis (SALAGER *et al.*, 2000).

Em termos de desestabilização de emulsões, sob repouso, as gotículas irão crescer por fusão ou envelhecimento de Ostwald, e finalmente duas fases macroscópicas serão formadas (RAMSDEN, 1903; BINKS; HOROZOV, 2008). Além do envelhecimento de Ostwald, o processo de separação de fases em emulsões, pode ocorrer por outros mecanismos como, cremação, sedimentação, floculação e coalescência (**Figura 1**).

Os processos de cremação e sedimentação acontecem devido à diferença de densidade entre as fases. O processo de floculação é causado pelas forças de atração de van der Waals no qual ocorre a agregação reversível das gotículas. O fenômeno de coalescência é um processo irreversível e resultará na separação de fases da emulsão, uma vez que as gotículas se fundem umas com as outras formando agregados maiores, que podem se manter dispersos na fase aquosa, decantar ou flotar (LAGALY *et al.*, 1999).

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS FÍSICOS DE INSTABILIDADE DE EMULSÃO



Fonte: a Autora, 2018

Partículas sólidas também podem ser utilizadas para estabilizar cineticamente uma emulsão, mantendo-as em um estado de metaestabilidade. Isso é possível porque as partículas sólidas com hidrofobicidade intermediária tendem a se adsorver fortemente na interface de dois líquidos imiscíveis, formando uma blindagem eletrostática ou estérica eficaz contra a fusão das gotículas emulsionadas (BINKS; HOROZOV, 2008; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Adicionalmente, a adsorção interfacial de partículas na interface reduz a energia livre interfacial, contribuindo para a metaestabilidade.

As emulsões, estabilizadas por partículas, são nomeadas emulsões de Pickering e são conhecidas desde 1907, entretanto seu uso foi inicialmente muito pouco explorado. Tais emulsões mantêm as propriedades básicas de emulsões clássicas estabilizadas por tensoativos (surfactantes ou emulsificantes) podem ser utilizados como substitutos em inúmeras formulações (DICKINSON, 2010). Em tais emulsões a estabilidade pode ser observada com o uso de partículas com raio maior que 10 nm, pois a energia de adsorção interfacial é uma ordem de magnitude maior (10x) que a energia térmica das partículas ($\sim kT$), promovendo uma redução da energia livre interfacial e gerando uma contribuição termodinâmica, associada a uma estabilização cinética conforme exposto anteriormente (RAMSDEN, 1903; PICKERING, 1907; BINKS; HOROZOV, 2008)

A estabilização de emulsões utilizando partículas é uma forma de se obter uma emulsão livre de tensoativo e uma das vantagens é torná-las adequadas para diversas aplicações como formulações cosméticas e farmacêuticas, pois alguns surfactantes podem provocar efeitos adversos como irritação cutânea, como exemplo da N, N – dimetil – N – dodecil amido betaína e o dodecil sulfato de sódio (HALL-MANNING *et al.*, 1998; BINKS; HOROZOV, 2008).

Esta problemática tem incentivado novos estudos para produzir emulsões utilizando estabilizadores ambientalmente amigáveis. Como por exemplo, a utilização de partículas sólidas para estabilizar emulsões tem atraído a atenção dos pesquisadores, já que se apresentam bastante estáveis devido a adsorção irreversível das partículas na interface água/óleo. Entre as inúmeras partículas que podem desempenhar o papel de estabilizadores têm-se a sílica modificada, óxido de titânio e polímeros sintéticos ou naturais, sendo necessário escolher um material que seja tecnicamente, economicamente e ambientalmente viável (BINKS; HOROZOV, 2008; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Baseado nestes parâmetros, argilominerais como a caulinita apresentam propriedades interessantes que os indicam como potenciais candidatos para estabilização de emulsões óleo-água, conforme descrito a seguir.

Um fato importante no desenvolvimento de uma emulsão cosmética ou alimentícia, é que elas requerem não somente a certificação de funcionalidade do produto, mas também um olhar mais fino no que diz respeito às matérias primas utilizadas no processo de formulação. Neste aspecto, os produtos provenientes da biodiversidade amazônica estão em processo de expansão, associado a uma tendência mundial de substituição de ingredientes sintéticos por naturais. Assim, foram selecionados neste trabalho dois ingredientes majoritários para elaborar emulsões de Pickering: óleo de castanha do Brasil e Caulinita. Ambos despertam interesse econômico devido à grande disponibilidade no Brasil e por possuírem propriedades bastante promissoras para o desenvolvimento de produtos cosméticos, além de estarem difundidos para esta finalidade.

A caulinita é o principal componente que constitui o caulim, um minério abundante na região norte do Brasil. Segundo os dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, em 2013 a produção de Caulim nacional foi de aproximadamente 2,14 milhões de toneladas, portanto, o Brasil é o 5º maior produtor do minério e o estado do Pará o maior detentor das reservas do país.

Estima-se que em 2013, 71 % do Caulim produzido no Brasil foi da região Paraense. Entretanto, os produtos internos desenvolvidos com o minério estão basicamente restritos a produção de cimento, cobertura de papel e cerâmica branca.

Assim, um dos objetivos deste trabalho é o de estabelecer novas aplicações à caulinita, o que é de suma importância devido à grande disponibilidade deste material, possibilitando ampliar seu uso em emulsões, além de beneficiar a economia local e nacional. Adicionalmente, a caulinita possui propriedades interessantes que podem favorecer seu uso como estabilizador de emulsão: propriedades de troca catiônicas, e a capacidade de alterar o comportamento com a mudança de pH. Também há estudos do seu uso como estabilizador de emulsões de tolueno/água (GU *et al.*, 2003). Al Hadabi e colaboradores (2016) investigaram o efeito da caulinita em uma emulsão de água/óleo, formadas a partir de petróleo bruto e água, demonstrando potencial para estabilizar misturas de água e óleo.

Desta forma, este estudo objetiva analisar a formação de emulsões óleo/água, utilizando como estabilizador as micropartículas de caulinita provenientes do Rio Capim e o óleo de Castanha do Brasil, como um modelo de emulsões mais próximas daquelas almejadas pelas indústrias cosméticas. Adicionalmente, pretende-se verificar a influência de ácidos graxos livres sobre a formação das emulsões, para isso foram feitas emulsões com óleo mineral uma vez que não apresenta ácidos graxos livres em sua composição, e o efeito da viscosidade da fase contínua sobre a estabilidade das emulsões.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a formação de emulsões de Pickering utilizando partículas de caulinita em sistemas água/óleo de castanha do Brasil e o efeito dos ácidos graxos livres na estabilização das mesmas.

2.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar a caulinita por difração de raio X (DRX), espectrometria de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria;
- Determinar o potencial zeta da caulinita através de titulação potenciométrica e em função da força iônica do meio;
- Caracterizar o óleo de castanha do Brasil por ressonância magnética nuclear e índice de acidez;
- Medir a tensão superficial e a energia livre de superfície dos materiais utilizados na formulação por tensiometria;
- Efetuar emulsões contendo diferentes concentrações de partículas de caulinita e avaliar a estabilidade das mesmas;
- Produzir emulsões com óleo de castanha do Brasil e goma guar;
- Produzir emulsões comparativas com óleo mineral e ácido oleico;
- Analisar por microscopia confocal de fluorescência as emulsões contendo óleo de castanha do Brasil;
- Analisar os processos de inversão de fase por imagens de microscopia confocal ao longo do tempo e por medidas de condutividade elétrica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMULSÃO DE PICKERING

De acordo com a IUPAC, emulsão é um sistema coloidal fluido no qual gotas de líquido e/ou cristais líquidos são dispersos em um fluído. As gotículas geralmente são maiores que as dimensões coloidais. Uma emulsão é indicada pelo símbolo O/A se a fase contínua for uma solução aquosa e por A/O se a fase contínua for um líquido orgânico (um 'óleo'). São também possíveis emulsões mais complexas tais como O/A/O, chamadas de emulsões múltiplas, ou seja, gotículas de óleo contidas dentro de gotículas aquosas dispersas numa fase de óleo contínua (IUPAC, 2006).

Macroemulsões são dispersões bifásicas que, com o tempo, tendem a se separar nos componentes individuais dos quais são compostos. As moléculas anfifílicas são tradicionalmente usadas para prevenir ou retardar a separação de fases e reduzir a energia livre das interfaces líquido-líquido nesses sistemas. As formulações que utilizam partículas sólidas para estabilizar tais emulsões foram denominadas de emulsões de Pickering (BINKS; HOROZOV, 2008; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Estas emulsões estão difundidas em muitas áreas, como cosméticos, farmacêutica, alimentos, recuperação de petróleo e tratamento de águas residuais (WANG *et al.*, 2009).

O primeiro relato sobre emulsões de Pickering foi observado por Ramsden em 1903. Neste trabalho foram adsorvidas partículas sólidas na interface ar-água, resultando assim na formação de uma espuma com a adsorção de uma camada rígida de partículas sólidas na interface dos líquidos. Ramsden afirmou que tal adsorção também poderia ocorrer na interface óleo-água; entretanto ele não realizou uma prova experimental para comprovar sua hipótese (RAMSDEN, 1904). Em 1907, Pickering observou que partículas coloidais situadas na interface O/A também poderiam estabilizar emulsões e mostrou ainda que a estabilidade das emulsões era favorecida com o uso de partículas sólidas em relação a utilização de surfactantes (Pickering, 1907 apud (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

Desde sua primeira publicação as emulsões de Pickering não foram muito exploradas, porém o interesse em pesquisas para formação deste tipo de

emulsão tem aumentado nos últimos 10 anos (KALASHNIKOVA *et al.*, 2011; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Isso é devido ao vasto campo de aplicabilidade das emulsões, em especial, em produtos farmacêuticos e cosméticos, na qual o uso de surfactantes é bastante indesejável, e em alguns casos, pode provocar irritações cutâneas (EFFENDY; MAIBACH, 1995). Além disso, emulsões de Pickering possuem uma boa estabilidade devido à adsorção irreversível de partículas na interface e ainda por utilizar uma pequena quantidade de partículas, quando comparadas aos surfactantes (CAPRON; CATHALA, 2013).

O mecanismo de estabilização de emulsões de Pickering é baseado na formação de uma barreira estérica por partículas sólidas adsorvidas na interface óleo-água, que por sua vez é guiada pela molhabilidade que as partículas sofrem na interface. Partículas com superfícies hidrófilas favorecem a formação de emulsão do tipo O/A (óleo-água), e para partículas com superfícies mais hidrofóbicas a emulsão é do tipo A/O (água-óleo) (FINKLE *et al.*, 1923; BINKS; CLINT, 2002).

O acúmulo de partículas na interface acontece devido à adsorção das partículas que migram do interior da gotícula para a interface. Nesses sistemas, as partículas ficam orientadas na interface de acordo com a afinidade química em um processo energeticamente favorável, isso faz com que a tensão interfacial diminua. Entretanto outros fatores como, concentração de partículas estabilizadoras, viscosidade do meio e solubilidade das partículas possuem grande influencia no processo migratório das mesmas para a interface (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

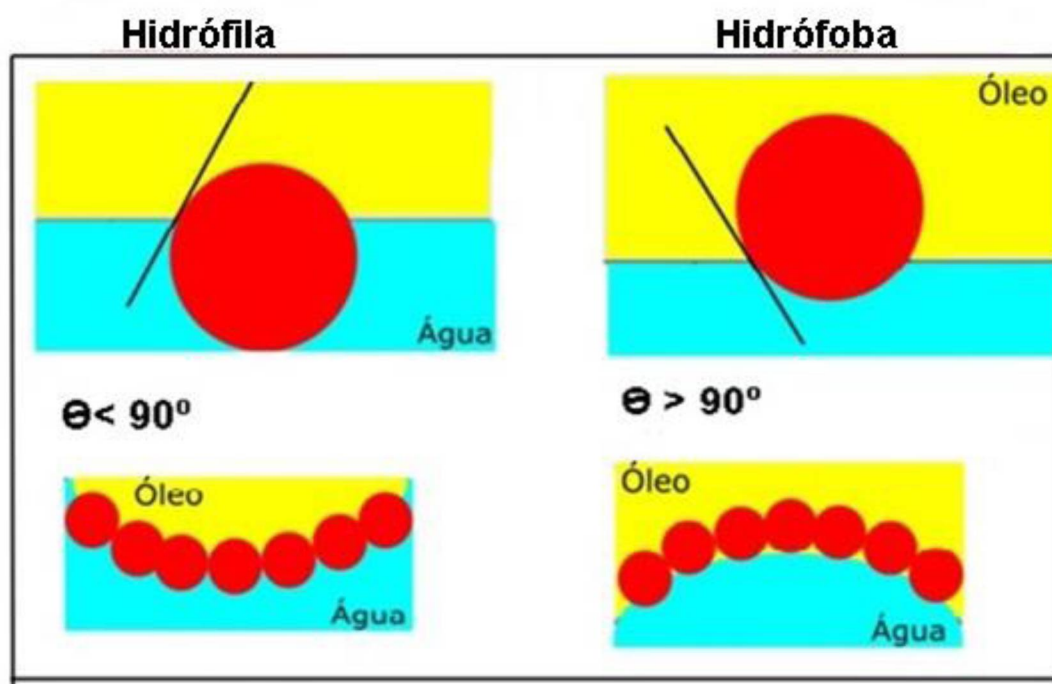
A explicação convencional para a estabilização da emulsão por partículas sólidas é a sua acumulação na interface óleo-água, na forma de uma camada densa e compacta, impedindo assim a floculação e a coalescência das gotículas através de um mecanismo estérico (LAGALY *et al.*, 1999; DICKINSON, 2010). A extensão da barreira estérica depende da dificuldade de remover as partículas a partir da interface. A equação de Gibbs (Eq1) relaciona a energia necessária para dessorção das partículas na interface óleo/água.

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma (1 \pm |\cos \theta|)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, ΔG é a variação da energia livre necessária para remover uma partícula a partir da interface depende do quadrado do raio da partícula (r), o ângulo de contato da partícula com a interface (θ), e a tensão interfacial (γ).

Desta forma, o ângulo de contato θ gerado pelas partículas coloidais na interface óleo-água determina a localização da partícula na interface e a natureza da emulsão. Assim, como ilustrado na **Figura 2**, ângulos de contato menores que 90° , implicam na natureza hidrófila das partículas coloidais que dão origem as emulsões do tipo óleo em água, enquanto que ângulos de contato maiores que 90° resultam na natureza hidrófoba das partículas que favorecem emulsões do tipo água em óleo (LAGALY *et al.*, 1999; DICKINSON, 2010).

FIGURA 2 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE ESTABILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS PARA EMULSÕES PICKERING ÓLEO-EM-ÁGUA (O/A) E ÁGUA-EM-ÓLEO (A/O). O ÂNGULO DE CONTATO DETERMINA O TIPO DE EMULSÃO FORMADA.



Fonte: a Autora, 2018

Assim, de forma resumida, de acordo com Dickinson (2009) para que haja eficiência na emulsificação, um emulsificante deve reduzir a tensão interfacial na interface óleo-água, se ligar fortemente à interface e uma vez adsorvido, proteger as gotículas recém-formadas contra floculação ou coalescência. Essa proteção contra a coalescência imediata ocorre, em primeiro lugar, através de efeitos

dinâmicos da tensão superficial (regida pela equação de Gibbs) e, posteriormente, por meio de interações coloidais repulsivas, ou seja através de mecanismos de estabilização eletrostática e estérica.

3.2 PARTICULAS COM CARÁTER JANUS

A estabilidade, o tipo de emulsão formada, e a morfologia das emulsões Pickering são fortemente dependentes das propriedades das partículas sólidas utilizadas. Desta forma, é importante escolher as partículas sólidas estabilizadoras a fim de obter o tipo específico de emulsão e de definir o caráter e a aplicação de emulsões Pickering. Partículas parcialmente hidrofóbicas conferem maior estabilidade à emulsão em relação aos tensoativos moleculares, entretanto, nem todas as partículas funcionam como bons estabilizadores e, em muitos casos, suas superfícies precisam ser modificadas para se adsorver às interfaces (WALTHER; MÜLLER, 2013)

Para estabilizar uma mistura com diferentes polaridades é necessário que a partícula utilizada tenha duas faces com polaridades diferentes para interagir com as interfaces distintas dos componentes da formulação, havendo assim interação via hemisférios hidrófobos da partícula molhados pela fase oleosa e hemisférios hidrófilos molhados pela fase aquosa. As partículas que apresentam estas características são chamadas partículas com caráter Janus. Este nome foi dado em homenagem ao deus romano Janus que apresenta duas faces. Em contraste com uma partícula que exibe molhabilidade uniforme, a superfície de uma partícula de Janus é compartimentada e tem duas partes exibindo molhabilidade diferente. Essa assimetria pode conferir propriedades químicas ou físicas drasticamente distintas e direcionais dentro de uma única partícula. A ausência de simetria oferece meios eficientes e distintos para direcionar materiais auto-organizados complexos e observar o surgimento de propriedades até então inconcebíveis para partículas de simetria regular (BINKS; FLETCHER, 2001; GLASER *et al.*, 2006; WALTHER; MÜLLER, 2013)

Grande parte da pesquisa em sistemas estabilizados por partículas (ou "Pickering-Ramsden") até os últimos anos tem se concentrado no uso de partículas inorgânicas, em especial sílicas naturais ou modificadas como

resultado de sua forma bem definida e disponibilidade em diferentes tamanhos (IKEM *et al.*, 2011).

O interesse por desenvolver e aplicar partículas com caráter Janus em emulsões tem aumentado devido às vantagens já citadas anteriormente. Também, outros materiais, além dos argilominerais, vêm sendo foco de estudo como: nanopartículas magnéticas, quitosana, e nanotubos. Os argilominerais são excelentes candidatos para a formação de emulsões de Pickering, em parte porque, diferentemente dos surfactantes, são matérias-primas não poluentes, baratas e de fácil obtenção, além disso, possuem propriedades adsorptivas devido a sua grande área superficial e capacidade de troca iônica (GUILLOT *et al.*, 2009).

3.3 CAUNILITA

O termo caulim tem origem na palavra chinesa Kauling, que significa colina alta e refere-se a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde encontra-se o material. É formado essencialmente pela caulinita, um dos mais importantes e um dos seis minerais mais abundante no topo da crosta terrestre (MELO; WYPYCH, 2009).

Há muitos séculos o caulim foi utilizado na fabricação de artigos cerâmicos e de porcelana, e somente a partir da década de 1920 é que foi empregado na indústria de papel. Atualmente, possui uma variedade muito grande de aplicações industriais, sendo utilizado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes entre outros (DNPM, 2001).

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral, em 2014, a produção mundial de caulim foi de 40 megatoneladas. A **Tabela 1** descreve a produção mundial de caulim nos anos de 2013 e 2014. Na lista dos maiores produtores mundiais estão: o Uzbequistão aparecendo em 1º lugar com 7 megatoneladas, seguido pelos EUA, a Alemanha, Turquia, República Tcheca e o Brasil foi o 6º colocado com 1,8 megatoneladas. As principais reservas de caulim existentes no Brasil encontram-se nos estados do PA, AP e AM.

Os depósitos de caulim da Região Norte se localizam nos municípios de Vitória do Jari (AP), Ipixuna do Pará (PA) e Manaus/Rio Preto da Eva (AM). Os

depósitos da Região Nordeste e Sul-Sudeste e se localizam nos Estados de MG, PB, SP, GO, SC e PR.

No Brasil, os depósitos de caulim nos Estados do Amazonas, Pará e Amapá são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas. Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná (LUZ E LINS, 2008)

A empresas CADAM, PPSA e a IMERYS são as principais produtoras de caulim do Brasil, e localizam-se na Região Norte do país. O Estado do Pará representou cerca de 80% do total da produção interna do caulim em 2014. O Estado do Amapá possui a 2ª maior produção caulim. O caulim exportado pelo Brasil é utilizado principalmente na indústria de papel como elemento de alvura e fixação de impressão. Entretanto, no mercado interno, é utilizado na fabricação de cimento pozolana pelo grupo João Santos em Capanema-PA e Itaituba-PA e ainda na indústria de cerâmica e porcelana (DNPM, 2015).

TABELA 1 - RESERVA E PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAULIMPOR PAISES EM 2013 E 2014.

Discriminação		Produção /10³toneladas		
Países	2013	2014	%	
Brasil	2.200	1.800	4,5	
Uzbequistão	7.500	7.000	17,5	
Estados Unidos da América	5.950	5.830	14,5	
Alemanha	4.900	4.500	11,2	
Turquia	3.800	3.800	9,5	
República Tcheca	3.110	3.110	7,8	
Ucrânia	1.100	1.100	2,7	
Reino Unido	900	900	2,2	
Itália	640	640	1,6	
Espanha	303	250	0,6	
México	163	160	0,4	
Outros países	9.730	11.000	27,5	
Total	40.296	40.090	100	

Fonte: Adaptado de DNPM/DIPLAM; USGS; Mineral Commodity Sumaries - 2015

O caulim é obtido com a remoção da camada estéril e a extração do minério bruto e após eliminar a areia, o material é disperso em água e transportado até o beneficiamento para que ocorra a centrifugação, a retirada de ferro e o branqueamento químico, após isso ele será filtrado e seco. A extração de caulim no Brasil ocorre a céu aberto e nas minas de caulim de origem sedimentar nos Estados do Amapá e do Pará o cultivo ocorre de forma totalmente mecanizada, ou de forma semi mecanizada, comum nos depósitos de caulim primário de vários estados das regiões Sudeste e Sul. Há ainda o aproveitamento de subprodutos do caulim, como areia e mica (DNPM, 2018).

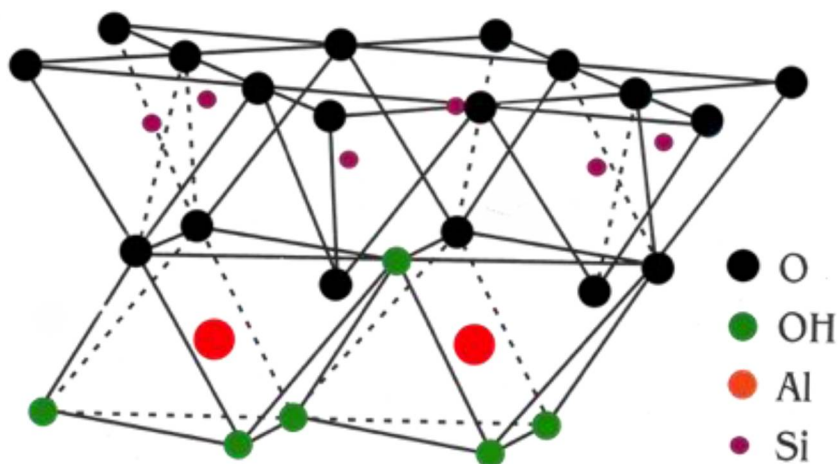
O caulim ou caulino possui ampla aplicação, em cerâmica, revestimentos de papel, catalisadores de fracionamento ou cimentos. A principal característica, que determina a utilidade da argila para várias aplicações, é a sua pureza. Caulinita pura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pode existir na cor branca, branca acinzentada ou levemente colorida. O ferro geralmente existe como óxidos ou hidróxidos de ferro e ocasionalmente como componente secundário na mica. Pode ainda substituir o alumínio na estrutura da caulinita. A sua composição química é de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% H_2O . Em solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, a caulinita apresenta aproximadamente 90 % de pureza (SAIKIA *et al.*, 2003).

A caulinita é o principal mineral que compõe o caulim e mineralogicamente é classificada como um filossilicato. Esse grupo de silicatos se caracteriza pela sua forma achatada, baixa dureza e baixa densidade. O material é formado principalmente pela decomposição de feldspatos, granitos e silicatos de alumínio, ou geralmente pelos processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas (SAIKIA *et al.*, 2003; MELO; WYPYCH, 2009)

A caulinita é formada pelo empilhamento de unidades cristalográficas constituídas por uma lâmina tetraédrica de silício e oxigênios e uma lâmina octaédrica de alumínio e hidroxilas, aqui representada pela **Figura 3**. A ligação das unidades se dá por ligações de hidrogênio, o que limita o mineral à possibilidade de expandir-se e expor suas superfícies internas. Com isso, o mineral tem capacidade de reagir e apresentar cargas apenas nas faces externas

e nas bordas quebradas (PANDA *et al.*, 2010). As partículas de caulinita podem variar em uma ampla faixa de tamanho de 0,2 a 20 μm (WHITTAKER, 1939; HUBADILLAH *et al.*, 2016).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA.



Fonte: a Autora, 2018

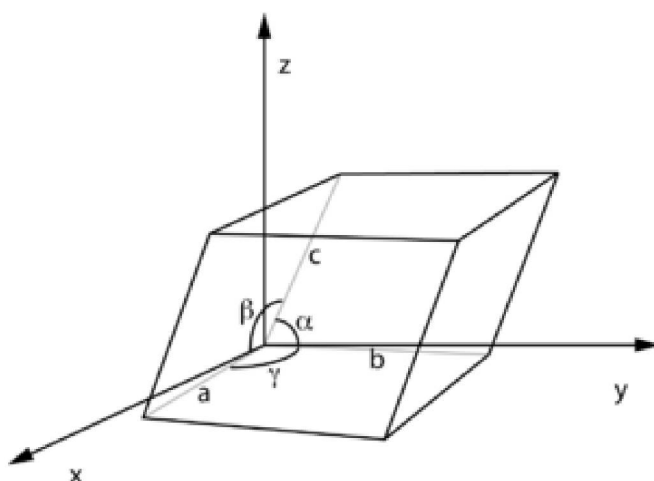
A condensação das folhas tetraédrica e octaédrica forma a estrutura bidimensional nomeada de lamela. Em argilominerais, as lamelas são classificadas de acordo com a combinação do número de folhas tetraédricas e octaédricas. Quando um argilomineral possui apenas uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica na estruturação das suas lamelas, este é denominado argilomineral do tipo 1:1. Estes são provavelmente o grupo de maior expansão e frequência nos solos do mundo, sendo que a caulinita é a principal representante deste grupo devido à sua alta ocorrência (MELO; WYPYCH, 2009).

Os argilominerais são classificados como compostos lamelares por apresentarem suas lamelas organizadas continuamente nos eixos cristalográficos “a” e “b” empilhando-se ao longo da direção “c” (direção basal). O empilhamento das lamelas acontece devido à interação dos grupos aluminol (Al-OH), presentes na folha octaédrica, com a superfície siloxânicas (Si-O) da folha tetraédrica de uma lamela ao lado. Isso ocorre devido as fortes ligações de hidrogênio (GRIM, 1953; WYPYCH E SATYANARAYANA, 2004). O intervalo entre uma lamela e outra é chamado de espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals. A distância na direção do eixo cristalográfico “c” entre um plano de átomos de uma lamela até

a repetição do mesmo plano na lamela seguinte, é definido como distância basal (GRIM, 1953)

A caulinita é diferenciada de outros argilominerais, como a nacrita e diquita, devido à forma como as lâminas tetraédricas e octaédricas se unem e isso pode modificar a cela unitária dos minerais. A fórmula ideal que representa a cela unitária é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Já são descritos na literatura os índices das reflexões por Difração de raio X, que demonstraram os seguintes valores $a= 0,515\text{nm}$; $b= 0,89\text{nm}$; $c=0,739$; $\alpha= 91,8^\circ$; $\beta= 103,5^\circ$; $\gamma = 90^\circ$, (**Figura 4**) (BRINDLEY *et al.*, 1951). Os ângulos α e β possuem ângulos diferentes de 90° , característico de um sistema triclinico, os ângulos são desviados para tornar possível as ligações de hidrogênio O-OH, acarretando na distorção no empilhamento das lâminas tetraédricas e octaédricas. No empilhamento das unidades $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ da caulinita os oxigênios presentes na lâmina tetraédrica aproximam-se das OH da lâmina octaédrica, formando então as ligações de hidrogênio e a adesão entre as camadas. Diferentes arranjos de empilhamento podem levar as variações secundárias na estrutura detalhada das camadas e na ligação entre as camadas (BRINDLEY *et al.*, 1951).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DO SISTEMA CRISTALINO TRICLÍNICO E OS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA.



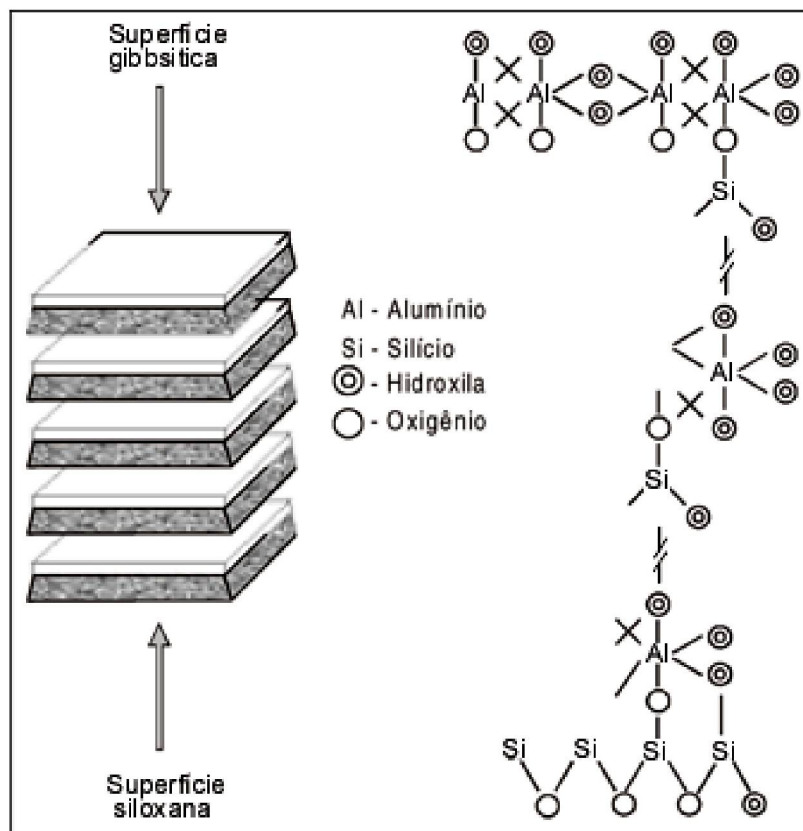
O plano 001 se refere a uma distancia basal da caulinita, $d = 0,715$ nm. Entretanto, distâncias basais variando entre $d = 0,720$ nm e $d = 0,750$ nm podem ser encontradas. Isso ocorre devido à variação da espessura das partículas de caulinita, que podem ser alteradas, dependendo do número de planos ordenados sobrepostos, o que pode alterar levemente a posição do pico de referência (MELO; WYPYCH, 2009).

As partículas de caulinita consistem em três superfícies: uma superfície de silício tetraédrica no plano basal, uma superfície octaédrica de alumina no plano basal e uma superfície de borda. Cada superfície exibe características de carga diferentes, devido à composição das faces. A superfície do siloxano é hidrofóbica e negativa, enquanto a superfície do aluminol expõe cargas positivas e é hidrofílica. Desta forma, as camadas individuais de caulinita são fortemente ligadas por interações de hidrogênio e dipolos (AWAD *et al.*, 2017).

As diferentes composições das faces configuram à caulinita a possibilidade de interagir com sistemas hidrofóbicos, pela superfície tetraédrica de silício e com sistemas hidrofílicos, através da face octaédrica de alumina. Yin *et al.*, (2012) estudaram os dois planos basais da caulinita e observaram que a face de sílica das partículas é mais hidrofóbica em relação à face de alumina (GUPTA; MILLER, 2010; YIN *et al.*, 2012)

A superfície siloxânica apresenta os átomos de oxigênio em uma das superfícies externas e é caracterizada por uma simetria hexagonal distorcida, na qual a reatividade depende da natureza e da distribuição de carga eletrônica na camada silicada. O outro plano externo na superfície da caulinita é o plano de hidroxilas ligadas aos átomos de alumínio da camada dioctaedral que apresenta cada hidroxila ligada a dois átomos de alumínio. Essa superfície é chamada de superfície gibbsítica, **Figura 5** (FONTES *et al.*, 2001).

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO IDEALIZADA DA ESTRUTURA DA CAULINITA MOSTRANDO SUAS DIFERENTES SUPERFÍCIES E SUAS DIVERSAS POSSIBILIDADES DE BORDA CONFORME AS FACES EXPOSTAS.



Fonte: Fontes et al. (2001)

Estudos recente mostraram que a face tetraédrica de sílica da caulinita é carregada negativamente a $\text{pH} > 4$, enquanto que a face octaédrica de alumina da caulinita é carregada positivamente a $\text{pH} < 6$ e carregada negativamente a $\text{pH} > 8$ (GUPTA; MILLER, 2010). Estas propriedades incubem à caulinita uma série de funções através de vários processos físico-químicos do solo, como formação de agregados, porosidade, retenção de água, reações de troca iônica. A capacidade de troca catiônica da caulinita depende de cargas que são determinadas pelo pH que surgem nas hidroxilas ao longo das bordas do mineral. Dependendo da concentração de H^+ ou OH^- , as hidroxilas superficiais podem ser protonadas ou desprotonadas.

Há em literatura alguns relatos do uso de caulinita para fins estabilizantes de emulsões. Guet al. (2003) investigaram o uso de argilas cauliniticas na emulsificação de um sistema de água / betume diluído em tolueno. Após avaliar distintas faixas de pH, a mistura betume diluído em tolueno com água deionizada

a uma proporção de volume de betume diluído de 4:1 resultou em uma emulsão estável de água em óleo (A/O)(GU *et al.*, 2003). Tanet *et al.*, (2012) observaram que a adição de um surfactante não iônico e caulinita em emulsões de decano/água apresentaram uma estabilização sinérgica das emulsões.

A adsorção de partículas de caulinita na interface O/A de emulsões foi estudada por Yan e Masliyah, (1994). Os resultados mostram que a constante de equilíbrio para a formação da primeira camada de adsorção é muito maior que a da segunda e as camadas posteriores. O processo de dessorção é caracterizado por uma histerese e para obter uma emulsão O/A estável é necessário que as gotículas sejam cobertas por pelo menos uma monocamada completa de partículas, pois em caso contrário pode haver separação de fases (YAN; MASLIYAH, 1994).

Partículas de caulinita com asfaltenos e uma fase aquosa foram usadas para formar uma emulsão O/A. Na presença de partículas de caulinita, o diâmetro das gotículas de óleo é dependente da fração volumétrica do óleo é menos dependente da velocidade de homogeneização da emulsão. Com um aumento na concentração de caulinita na fase aquosa, o diâmetro da gota de óleo produzido diminui enquanto o volume emulsionado aumenta (YAN; MASLIYAH, 1995). Os mesmos autores utilizaram caulinita e asfaltenos resultando em partículas com diferentes ângulos de contato com a interface e observaram que o incremento da concentração de caulinita ocasionou um aumento no volume das emulsões (YAN; MASLIYAH, 1997).

Emulsões foram preparadas misturando-se um óleo bruto com solução salina (salmoura) utilizando caulinita e sílica como estabilizantes. Os autores concluíram que tanto a caulinita como a sílica promovem a estabilidade da emulsão e observaram que partículas de caulinita com aproximadamente 1 µm de tamanho resultam em melhor estabilidade que as partículas maiores (WANG; ALVARADO, 2011).

Adicionalmente, a caulinita também pode ser administrada topicamente como agente hemostático, protetor dermatológico, agente anti-inflamatório e oralmente como protetor gastrointestinal, agente antibacteriano, antiviral, desintoxicante ou antidiarreico, bem como demonstra ser um produto com baixa toxicidade, justificando também seu uso(AWAD *et al.*, 2017).

3.4 ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL

A castanha do Brasil, castanha do Pará ou ainda *Bertholletia excelsa* é nativa da região amazônica, desenvolve em solos duros e bem drenados ao longo do rio Amazonas em países como Brasil, Peru, Colômbia, Venezuela e Equador. Sua árvore, o castanheiro, é uma espécie tropical que pertence à família *Lecythidacea* (YANG, 2009). A denominação de “castanha do Brasil” foi estabelecida por meio do decreto 51.209 do ano de 1961, para efeito de comércio exterior. A castanheira é uma árvore muito grande, alcançando frequentemente 50 metros de altura e mais de 2 metros de base. O fruto da castanheira é chamado de ouriço que no seu interior abriga cerca de 18 sementes (castanhas).

É considerada uma das principais sementes oleaginosas da Amazônia. Uma parte significativa da safra é destinada ao comércio internacional e é oriundo da natureza e não das plantações. Portanto, a coleta e exportação de castanha do Brasil é um setor bastante importante para os estados da região amazônica. Sua importância para a economia da Amazônia justificou extensos estudos sobre a ecologia e a sócio-economia da castanha do Brasil (ESCOBAL; ALDANA, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2005).

A exploração comercial da castanha do Brasil começou no início do século XIX e após a decadência da exploração da borracha passou a ser o principal produto extrativo para exportação da região norte do Brasil, na categoria de produtos básicos. A produção brasileira de castanha está distribuída entre os estados do Pará, Acre, Amazonas, Amapá, Rondônia e Mato Grosso (BARBOSA e MORET, 2016).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, os Estados do Pará, Acre e Amazonas são os principais produtores do país, em 2014, a produção de castanha do Brasil foi de 37.499 toneladas aumentando para 40.643 toneladas em 2015 (BRASIL, 2015).

O interesse econômico pela comercialização e expansão da utilização da castanha do Brasil engloba vários fatores desde, socioambientais, socioeconômicos, relacionados à fonte de renda, extrativismo, importação e o valor nutricional que a semente agrega. Devido aos altos níveis de fitonutrientes, a castanha do Brasil tem sido associada a muitos benefícios à saúde, incluindo

principalmente os efeitos de redução de colesterol, atividade antioxidante (YANG, 2009).

A castanha do Brasil é rica em fontes de ácidos graxos insaturados, proteínas, fibras, micronutrientes, vitaminas e fitoquímicos. A sua composição elementar é bastante rica em cromo, cobre, ferro, atuam como cofatores para muitas funções fisiológicas e metabólicas. Além disso, possuem uma elevada concentração de selênio, magnésio e cálcio. Poucos alimentos apresentam um nível tão elevado de Selênio, a maioria contém Se no intervalo de 0.01-1 $\mu\text{g.g}^{-1}$,

Tabela 2(YANG, 2009)

TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE ELEMENTOS NA CASTANHA DO BRASIL EXPRESSOS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE AMOSTRA

Elemento	As	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Se	Zn
Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,017	7432,8	1,43	59,44	74,26	9678,5	3,4	36,1	110,31
Desvio	0,002	10,2	0,19	0,51	0,46	68,5	0,21	0,4	1,25

Fonte: Adaptado de Yang, 2009

O teor de Se na castanha do Brasil é dependente, principalmente, da concentração de Se do solo. As castanhas provenientes da parte central do Brasil possuem dez vezes mais Se em relação as castanha colhidas na parte ocidental do Brasil (CHANG *et al.*, 1995). O Se gera vários benefícios à saúde como, retardam o processo de envelhecimento, estimula o sistema imunológico e protege contra doenças cardíacas e alguns tipos de câncer (YANG, 2009).

O óleo da castanha do Brasil é, principalmente, obtido a partir de sementes quebradas, as quais perdem 40% do seu valor comercial, assim, como forma de não desperdiçá-las, o óleo é extraído em geral de forma mecânica através de prensagem. Seu conteúdo lipídico é em torno de 60 a 70% e seu perfil de ácidos graxos é composto principalmente de ácidos graxos insaturados, especialmente oleico, linoleico e linolênico. O óleo de castanha do Brasil é composto de aproximadamente 12% de ácido linoleico, 26% ácido palmítico, 3,7% ácido esteárico, 36% ácido oleico (CHAVES *et al.*, 2004).

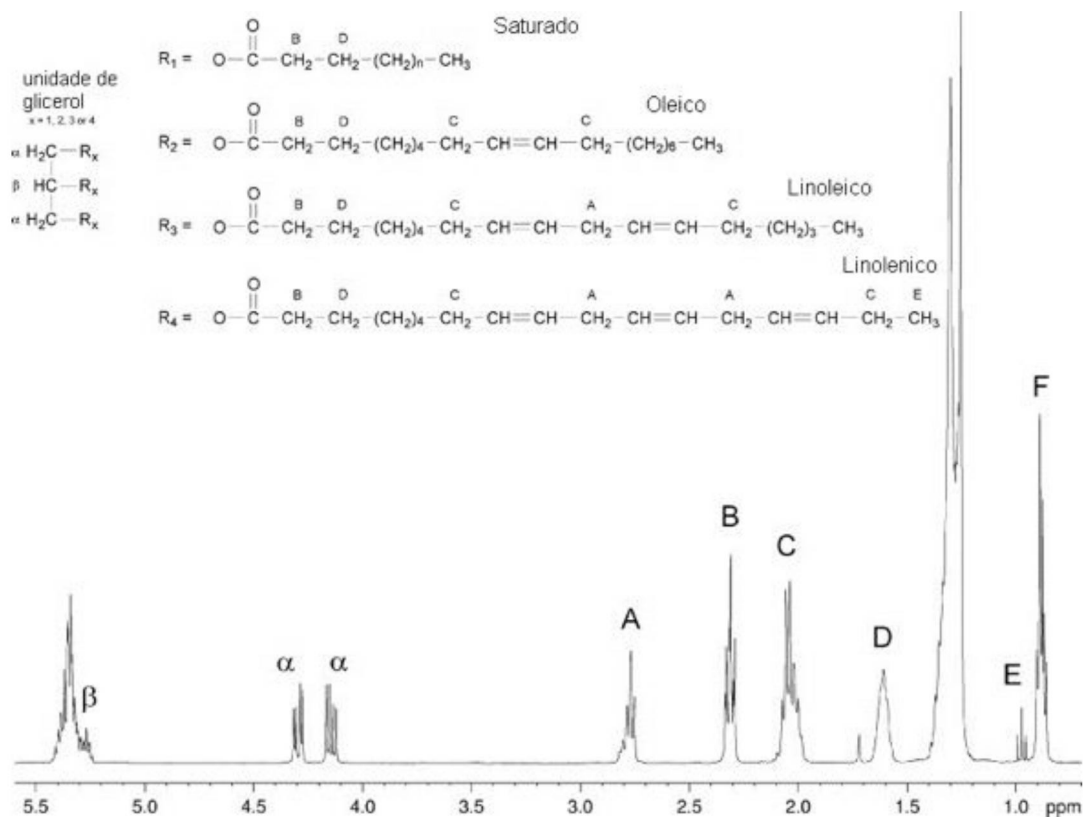
Desta forma, o óleo de castanha do Brasil, desperta interesse econômico devido à grande disponibilidade em área nacional e por possuir propriedades bastante promissoras para desenvolvimento de produtos cosméticos, além de

estar bastante difundido nesta utilização. Esses sistemas geralmente contêm material particulado e surfactantes naturais que se acumulam em interfaces óleo-água e favorecem a estabilização de emulsões, mesmo sem a adição de um surfactante (BINKS; TYOWUA, 2016).

Chuenhienget al.(2008) investigaram a composição do óleo de castanha do Brasil e identificou a presença de ácidos graxos livres e outros compostos lipofílicos como tocoferol (α , β , γ), fitoesteróis, fosfolípidos. Adicionalmente, o óleo de castanha pode, em princípio, gerar regiões emulsionadas sem qualquer surfactante adicional. Entretanto como já citado, há ainda ausência de informações sobre os fitoquímicos presentes na castanha do Brasil, embora vários dos constituintes bioativos da castanha do Brasil tenham sido identificados, muitos outros permanecem não identificados e não caracterizados (YANG, 2009).

Os óleos comestíveis são constituídos de moléculas de triacilglicerol, formadas principalmente por ácidos graxos insaturados e saturados esterificados em glicerol. Eles podem ser formados a partir de um único ácido graxo que pode ser esterificado até três vezes no esqueleto do glicerol (**Figura 6**) (BARISON *et al.*, 2010). Essa estrutura possibilita a identificação e quantificação da composição graxa no óleo. Conforme apresentado na **Figura 6** a identificação e quantificação de ácidos graxos na amostra de óleo de castanha do Brasil pela técnica de RMN de forma direta é possível. Os ácidos graxos encontram-se esterificados no esqueleto do glicerol, e isso resulta em deslocamentos químicos específicos de RMN, o que permite a sua identificação e quantificação ao analisar espectros de RMN de hidrogênio. Adicionalmente, também é possível determinar as quantidades de cada ácido graxo esterificado nas posições α e β da estrutura do glicerol (HIDALGO *et al.*, 2002; VLAHOV *et al.*, 2002; HIDALGO; ZAMORA, 2003; BARISON *et al.*, 2010).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE GLICEROL E DOS DIFERENTES TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS QUE PODEM SER OS GRUPOS R E UM ESPECTRO REPRESENTATIVO DE ^1H RMN DE UMA AMOSTRA DE ÓLEO DE SOJA COM A RESPECTIVA ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DA UNIDADE DE GLICEROL E DO ÁCIDO GRAXO

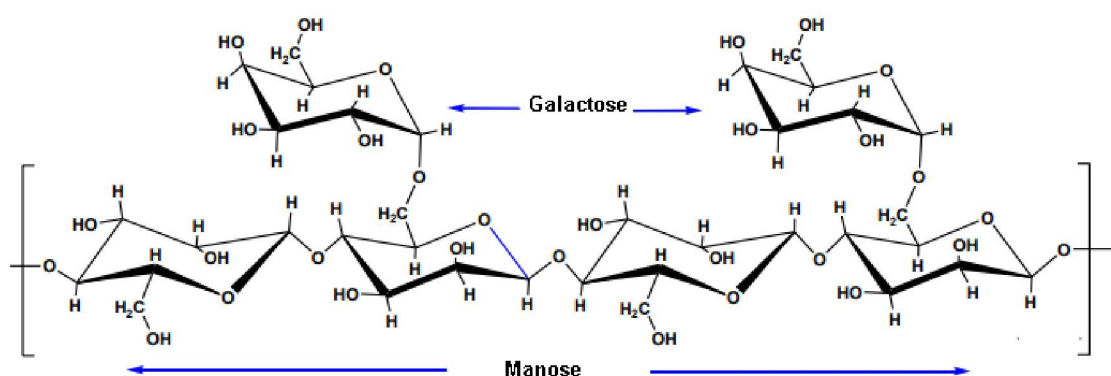


3.5 GALACTOMANANAS

Foram adicionadas diferentes concentrações de goma guar a fim de verificar o efeito sobre o volume emulsificado e ou para solucionar os processos de cremeação e sedimentação das emulsões formadas entre óleo de castanha do Brasil e água na presença de uma concentração fixa de caulinita.

As galactomananas são polissacarídeos insolúveis em solventes orgânicos, sendo a água o solvente mais importante. Além de uma simples hidratação polimérica, solventes aquosos geram a formação de soluções coloidais de galactomanana com altas viscosidades a baixas concentrações. Isso ocorre porque ao entrar em contato com a água, os monossacarídeos, principalmente a galactose, que estão ligadas à cadeia principal da manose (**Figura 7**) interagem com as moléculas de água, resultando em um emaranhamento intermolecular da cadeia característico de macromoléculas em sistema semidiluído o que aumenta a viscosidade (THOMBARE *et al.*, 2016). Ressalta-se que a cadeia de manose, apesar de hidrofílica, devido a interações intramoleculares, apresenta-se menos interativa com o solvente aquoso.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA GOMA GUAR.



Adaptado: (THOMBARE *et al.*, 2016)

A goma guar é uma galactomanana que possui a propriedade de formar soluções viscosas e é obtida pela trituração da porção endosperma da leguminosa *Cyamopsistetragonolobus*. É uma planta tolerante à altas temperaturas, porém muito suscetível à geada. A Índia é líder na produção de

guar, sendo responsável por 80 % da produção mundial que é cultivada nas regiões do noroeste do país, abrangendo os estados de Rajasthan, Gujrat, Haryana e Punjab. A produção anual de guar durante os últimos 3 anos variou de 11.000 a 12.000 toneladas (MUDGIL *et al.*, 2014).

As gomas naturais são polissacarídeos capazes de produzir um aumento considerável na viscosidade da solução, mesmo em baixas concentrações. Além disso, apresentam uma série de propriedades que propiciam seu uso nas mais variadas áreas, como aditivo alimentar, evitando a formação de cristais de gelo em produtos congelados, hidratando, emulsificando, estabilizando e suspendendo sistemas líquido-sólido. É usada em sorvetes, molhos, misturas para bolos, pastas para queijo, bebidas à base de frutas na indústria de alimentos e curativos nos produtos cosméticos. Na indústria de petróleo elas encontram grande importância nas formulações de fluidos de perfuração, inibidores de corrosão verde, dispersantes e entre outras aplicações (MUDGIL *et al.*, 2014; THOMBARE *et al.*, 2016).

A goma guar é um dos polissacarídeos com maior massa molar com até $2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ (MUDGIL *et al.*, 2014; THOMBARE *et al.*, 2016). Erçelebi e Ibanoglu, (2009) investigaram os efeitos de duas gomas, pectina e goma guar na formação de emulsões estabilizadas com proteínas do soro do leite (Wheyprotein ou WPI) e observaram que o aumento da concentração dos hidrocolóides elevou a viscosidade do sistema. Os autores realizaram testes reológicos dinâmicos-oscilatórios que demonstraram que ambas as emulsões WPI-pectina e WPI-goma se comportavam como uma solução viscoelástica líquida em baixas frequências e como um viscoelástico sólido em frequências mais altas (ERÇELEBI; IBANOĞLU, 2009), o que é característico de líquidos viscoelásticos.

A goma guar também foi estudada como um agente estabilizante em emulsões O/A com caseinato de sódio a 25%. Os autores avaliaram o efeito de diferentes concentrações de goma de guar em pH 5,0, 5,5, 6,0 e 6,5, e que a separação de fases na ausência de goma guar foi afetada pelo pH. Adicionalmente, verificaram que maiores concentrações do hidrocolóide ocasionaram uma separação de fases mais lenta da emulsão. Assim, concluíram que a goma guar pode ser usada para reduzir os problemas de separação de fases em sistemas emulsionados (NEIRYNCK *et al.*, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Caulinita foi obtida na bacia da região do Rio Capim - Estado do Pará - Brasil. O óleo castanha do Brasil foi adquirido da Amazonoil. Água ultrapura foi obtida a partir do sistema Milli-Q e as membranas de ésteres de celulose de filtração de 0,45 μm da Millipore (Massachusetts, EUA). A galactomanana de sementes de guar (*Cyamopsis tetragonolobus*), comercializada pela Indian Industries Limited – B -5/7. M.I.A., Basni, Phase-Ist, Jodhpur-342005, foi fornecida pela empresa Herbarium S.A. – Produtos Naturais – Curitiba, Paraná, Brasil. O óleo Mineral foi adquirido pela empresa Biotec e o ácido oleico foi obtido da Synth. Cloreto de sódio, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio (todos em grau PA), fluoresceína, rodamina e clorofórmio deuterado foram obtidos a partir de Sigma Aldrich. Todos os demais reagentes apresentam grau PA.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA

4.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70 (BrukerCo., Billerica, EUA) equipado com uma sonda de reflexão total atenuada (ATR). Todos os espectros de IR foram obtidos pela média de 24 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 400-4000 cm^{-1} . Para isso, foram preparadas pastilhas contendo 150 mg de KBr e 5 mg de amostra.

4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise elementar qualitativa (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X EDS). As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico JEOL JSM-6360, do

Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, com tensão de aceleração de 15kV e magnificações de 1000 a 80000 vezes. As imagens obtidos com um microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 LMU. As partículas foram dispersas em água destilada, gotejadas sobre uma porta amostras de alumínio e secas a 60°C em estufa a vácuo.

4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para verificar se após o processo de dispersão com o uso do ultrassom houve algum tipo de esfoliação da caulinita, foi realizada análise de difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos depositando o pó de caulinita num porta amostra de suporte de vidro e analisados em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 a 2° min⁻¹ e passos de 0,02°. A radiação de fonte foi fornecida por um cátodo de Cu ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), ao qual foram aplicadas uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV.

4.1.4 TERMOGRAVIMETRIA

Para determinar a estabilidade térmica, teor de umidade e massa residual (cinzas e óxidos de metais), a amostra foi acondicionada em cadinho de alumina (Al_2O_3), e analisada no equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Departamento de Química - UFPR), em varredura de temperatura na faixa de 25-1000°C, taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ em atmosfera de ar sintético.

4.1.5 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO E TENSÍMETRIA

As análises de ângulo de contato aparente (AC) foram realizadas em um tensiômetro DATAPHYSICS OCA. Para determinação AC aparente, a caulinita foi seca num forno a 50 °C durante 18 h e dispersa na parte superior de uma fita dupla face scotch fixada em uma lâmina de microscópio como descrito por Guet al., (2003). O AC aparente foi determinado pelo método da gota séssil e todas as medições foram obtidas a 25 °C utilizando seringa Hamilton (Bonaduz, Suíça).

Foram depositados 3 μ L de água ultrapura, glicerol, óleo de castanha do Brasil e diiodometano (> 99,5% de pureza) sobre a superfície de caulinita (SHANG *et al.*, 2008). As determinações do AC aparente foram realizados com um software SCA 20 DATAPHYSICS (Filderstadt, Alemanha). Cada valor de AC aparente foi determinado resultante da média de pelo menos 9 gotas de líquido por unidade de área. A energia livre de superfície e os seus componentes (polar e dispersivo) foram calculadas pela equação Owens e Wendt, conforme descrito nas equações 2 e 3.

$$\gamma_S^{Tot} = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D} \gamma_L^D + \sqrt{\gamma_S^P} \gamma_L^P \right) (\text{Eq. 3})$$

Em que, θ é o ângulo de contato, γ_L é a tensão superficial do líquido, segregada em contribuições dispersiva e polar (γ_L^d e γ_L^p), γ_S^{Tot} , γ_S^d e γ_S^p a tensão total à superfície componentes dispersivo e polar para o sólido, respectivamente.

Foram realizadas medidas de tensão superficial e interfacial para soluções Guar nas concentrações: 0,15; 0,30; 0,60; 1,00 e 2,00g.L⁻¹, óleo de castanha do Brasil e água pura, sendo utilizado o mesmo tensiômetro descrito anteriormente e o método da gota pendente para medidas de tensão superficial e interfacial. Para medidas de tensão interfacial gotas da fase oleosa foram formadas dentro de uma cubeta de quartzo contendo a fase aquosa.

4.2 DETERMINAÇÃO POR POTENCIAL ZETA DA CAULINITA

A determinação do PI foi feita através do método de titulação potenciométrica, foram realizadas titulações de ácidos ou bases a um fluxo de 20 μ L.min⁻¹ (VAN RAIJ; PEECH, 1972). Para isso foram preparadas suspensões de caulinita a 1g.L⁻¹ com as seguintes concentrações salinas: caulinita em água (0 mol.L⁻¹ de NaCl), caulinita em 0,001 mol.L⁻¹NaCl, caulinita em 0,01 mol.L⁻¹NaCl, caulinita em 0,1 mol.L⁻¹NaCl e em 1 mol.L⁻¹NaCl. O pH de todas as amostras foi ajustado primeiro a 9 por adição de uma solução padrão de NaOH (0,1 mol.L⁻¹) e

em seguida, titulado para pH 2 com uma solução padrão de HCl ($0,1\text{mol.L}^{-1}$). As curvas de potencial zeta x pH foram apresentadas em um mesmo gráfico.

4.3 PURIFICAÇÃO DA GALACTOMANANA

A galactomana de guar foi solubilizada em água ultrapura (Millipore) na concentração de 10 g L^{-1} e sob agitação constante por 48 h, 4 litros foram preparados nestas condições. Após este período a solução foi centrifugada a 10^4 g por 30 min a temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. O sobrenadante foi então precipitado com 2 volumes de etanol 99% e, em seguida, lavado duas vezes com etanol 99% e um vez com acetona 99%. O material resultante foi seco em estufa a vácuo a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h.

4.4 ANALISE VISCOSIMÉTRICA DE SOLUÇÕES COM GOMA GUAR

As análises viscosimétricas foram realizadas utilizando o equipamento da Thermo Scientific Haake Rheostress 1 (Karlsruhe, Alemanha), com sistema de sensores cilindros coaxiais (Z 20 DIN 32019 / ISO 32019). A temperatura da análise foi de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ controlada por um banho termostático da Haake. As galactomanana foi solubilizada em água por 24 h sob agitação magnética contínua e assim, produzidas 5 soluções aquosa nas concentrações: 0,15; 0,3; 0,6 e 1g.L^{-1} . As mesmas amostras foram utilizadas na formulação das emulsões com adição do biopolímero.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CASTANHA DO PARÁ

4.5.1 CONTEÚDO DE ÁCIDO GRAXO DETERMINADO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados em um espectrômetro Avance III 600 (BrukerBioSpin, Rheinstetten, Alemanha), operando a 600 e 150 MHz para ^1H e ^{13}C , respectivamente, equipado

com uma sonda QTX de 5 mm a 25 °C. Aliquotas de 200 µL do óleo de castanha do Brasil foram transferidas para tubos de RMN de 5 mm e o volume foi completado com 600 µL de CDCl_3 (Clorofórmio deuterado) contendo 0,05% de TMS (tetrametilsilano).

Para a determinação de ácidos graxos, os parâmetros de ^1H RMN foram: largura espectral (SW) de 12019,230 Hz, 64 k de pontos de dados de domínio do tempo (TD), um atraso de reciclagem (D1) de 20,0 s, um tempo de aquisição (AQ) de 2,72 s e 16 varreduras (NS). Os espectros de RMN de ^1H foram processados aplicando uma multiplicação exponencial das FID por um fator de 0,3 Hz antes da transformada de Fourier com preenchimento zero para 64 k. A correção de fase de zero e primeira ordem foi efetuada manualmente. Os deslocamentos químicos de RMN de ^1H são expressos em ppm relacionado ao sinal de TMS a 0,00 ppm como referência interna.

4.5.2. ÍNDICE DE ÁCIDEZ DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL

O índice de acidez é um parâmetro que quantifica os produtos ácidos das reações de degradação de um óleo ou uma gordura. É expresso através do número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos livres em 1 grama de amostra. A acidez do óleo obtido foi determinada de acordo com o método oficial AOCS Cd3d-63 (American OilChemists 'Society, 1998), para isso a amostra foi dissolvida em tolueno e álcool isopropílico e foi titulada com uma solução de KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada neste álcool, o ponto de viragem foi detectado com fenolftaleína.

4.6 DESENVOLVIMENTO DAS EMULSÕES

Inicialmente o óleo de castanha do Brasil foi filtrado em papel filtro qualitativo. Para o preparo das emulsões em que a fase oleosa foi o óleo de castanha do Brasil filtrado, foram avaliados três métodos distintos, preparados em frascos transparentes, contendo um volume final de 3mL, conforme descrito abaixo:

Método A: caulinita foi dispersa em água, na sequência foi adicionado o óleo e agitados por 1 minuto. Não foi considerado o melhor método devido aos

agregados de caulinita que impediam a migração da partícula para a interface das gotículas, sendo o método descartado nas análises futuras.

Método B: caulinita foi dispersa em água com ultrassom (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) durante um minuto a 20% da amplitude e, em seguida, uma fração de óleo foi adicionada e agitada por um minuto e novamente levada ao ultrassom por um minuto. Esse processo formou emulsões múltiplas, provavelmente devido à segunda passagem no ultrassom pode ter cisalhado as gotículas de emulsões formadas no primeiro cisalhamento. Tal metodologia também foi descartada devido a dificuldade de interpretação dos resultados obtidos.

Método C: todas as emulsões foram preparadas com proporções variadas de óleo e água (**Tabela 3**) e as concentrações de caulinita - 0,15;0,3; 0,6;1 e 1,15% em massa. Inicialmente, a caulinita foi dispersa em água (pH 6,0) com ultrassom (Sonics Vibra Cell, SM0220, Misonix, Nova Iorque, EUA) durante um minuto a 20% da amplitude e, em seguida, uma fração de óleo foi adicionada. As soluções foram misturadas com um vortex a 2500 RPM durante 1 minuto e as fotografias das emulsões foram registradas imediatamente depois da emulsificação e após 1, 24 e 168h. Este procedimento foi utilizado para o desenvolvimento de emulsões no trabalho.

Também foram preparadas as mesmas amostras com diferentes concentrações de NaCl: 0,01, 0,1 e 1 mol.L⁻¹.

As frações, óleo e água emulsionadas foram medidos em software ImageJ individualmente, através da análise individual das fotos das emulsões (Item 4.6.3).

TABELA 3 - FRAÇÃO DE FASE DE ÓLEO E ÁGUA (O/A) E PORCENTAGENS MASSA/MASSA EMPREGADAS NA FORMULAÇÃO DE EMULSÃO

<i>f_{o/a}</i>	óleo (%)	água (%)
0,11	10	90
0,25	20	80
0,43	30	70
1,0	50	50
4,0	80	20

4.6.1 EMULSÕES ÓLEO MINERAL-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA E ÁCIDO OLEICO

Com o objetivo de verificar a influência dos ácidos graxos na formação de emulsões com caulinita, bem como a ação da caulinita na ausência de ácido graxos livres foram preparadas emulsões com óleo mineral, que possui uma composição mais pura em relação ao óleo de castanha do Brasil que foi utilizado nos experimentos anteriores. Para isso foram preparadas duas séries de composições diferentes: A) óleo mineral, água e caulinita (diferentes concentrações da partícula) e B) óleo mineral, água, 1% m/m de caulinita e ácido oleico. Tendo em vista que o conteúdo de ácido oleico total (esterificado) quantificado por RMN foi de aproximadamente 42,3%, foram adicionado diferentes concentrações deste ácido graxo: 0, 10, 20 e 30% em massa na fase oleosa.

Para as emulsões com óleo mineral não foi possível utilizar o método de agitação mecânica (método C item 4.6), pois a diferença de densidade e viscosidade entre as fases não permitiu a formação de emulsão. Como o objetivo foi comparar a presença do ácido oleico na formação das gotículas, optou-se por utilizar agitação por ultrassom (método B item 4.6), em um tempo de 2 minutos de sonicação a uma amplitude de 20 %.

Foram assim criados dois conjuntos de experimentos. Série A (**tabela 4**): as amostras foram preparadas variando a concentração caulinita. Assim, foram preparadas 18 amostras, utilizando as frações $f_{o/a}$ 0,25, $f_{o/a}$ 1,0 e $f_{o/a}$ 4,0 e para cada uma foi adicionado caulinita no intervalo de concentração de 0 a 1,15%. Foram registradas imagens no tempo de 0, 1, 24 e 168 horas.

TABELA 4 - FRAÇÕES DE ÓLEO MINERAL/ÁGUA E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CAULINITA PREPARADAS PELO MÉTODO A

Amostras		% Caulinita				
$f_{o/a}$ 0,25	0	0,15	0,30	0,60	1,0	1,15
$f_{o/a}$ 1,0	0	0,15	0,30	0,60	1,0	1,15
$f_{o/a}$ 4,0	0	0,15	0,30	0,60	1,0	1,15

Adicionalmente, uma segunda série de experimentos, nominada de Série B (**Tabela 5**) foi realizada: as amostras foram preparadas com uma concentração fixa de caulinita de 1% (m/m), concentração esta que apresentou melhor resultado quando formulada com óleo de castanha do Brasil. Assim, 12 amostras foram preparadas utilizando as frações $f_{o/a}$ 0,25, $f_{o/a}$ 1,0 e $f_{o/a}$ 4,0 e para cada uma foi adicionado ácido oleico no intervalo de 0 a 30% (m/m). E essa concentração foi complementada à proporção de óleo mineral, mantendo os valores da fase oleosa. Foram registradas imagens nos tempos de 0, 1, 24 e 168 horas.

A **Tabela 5** mostra as frações de óleo mineral utilizadas com os respectivos incrementos na concentração de ácido oleico.

TABELA 5 - FRAÇÕES DE ÓLEO/ÁGUA E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO OLEICO PARA AMOSTRAS COM 1%(M/M) DE CAULINITA

Amostras		% Ácido oleico			
$f_{o/a}$ 0,25	0	10	20	30	
$f_{o/a}$ 1,0	0	10	20	30	
$f_{o/a}$ 4,0	0	10	20	30	

4.6.2 EMULSÕES ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL EM PRESENÇA DE CAULINITA E GOMA GUAR

Foram adicionadas diferentes concentrações de goma guar a fim de verificar o efeito sobre o volume emulsificado e ou para solucionar os processos de cremeação e sedimentação das emulsões formadas entre óleo de castanha do Brasil e água. As frações utilizadas foram $f_{o/a}$ 0,25, $f_{o/a}$ 1,0 e $f_{o/a}$ 4,0, todas contendo 1% (m/m) de caulinita e concentrações: 0; 0,15; 0,3; 0,6; 1 e 2 % m/m do biopolímero. Resultando nas nomenclaturas expostas na **Figura 7**, a qual representa, a fração de óleo utilizada, % de caulinita e porcentagem de Guar sobre a fase aquosa, conforme indicado na **Figura 8**.

FIGURA 8 - SIGNIFICADO DA NOMENCLATURA NAS AMOSTRAS PREPARADAS COM GOMA GUAR.

$f_{o/a}$ 0,25 - 1 - 0

Fração de óleo/água - % Caulinita - % Goma Guar

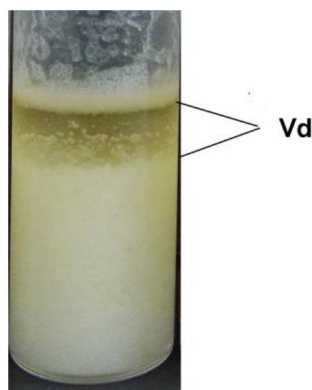
TABELA 6 - NOMENCLATURAS UTILIZADAS PARA A FORMAÇÃO DE EMULSÕES COM ADIÇÃO DE GOMA GUAR: FRAÇÃO DE ÓLEO UTILIZADA, % DE CAULINITA E PORCENTAGEM DE GOMA GUAR SOBRE A FASE AQUOSA

Amostras $f_{o/a}$ 0,25	Amostras $f_{o/a}$ 1	Amostras $f_{o/a}$ 4
$f_{o/a}$ 0,25-1-0	$f_{o/a}$ 1-1-0	$f_{o/a}$ 4-1-0
$f_{o/a}$ 0,25-1-015	$f_{o/a}$ 1-1-015	$f_{o/a}$ 4-1-015
$f_{o/a}$ 0,25-1-03	$f_{o/a}$ 1-1-03	$f_{o/a}$ 4-1-03
$f_{o/a}$ 0,25-1-06	$f_{o/a}$ 1-1-06	$f_{o/a}$ 4-1-06
$f_{o/a}$ 0,25-1-1	$f_{o/a}$ 1-1-1	$f_{o/a}$ 4-1-1
$f_{o/a}$ 0,25-1-2	$f_{o/a}$ 1-1-2	$f_{o/a}$ 4-1-2

4.6.3 ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA

As alturas dos tubos foram medidas, através do software Image J, e a partir destas foram calculados os volumes das fases oleosa e aquosa, foi possível determinar o quanto de óleo foi emulsificado, **Figura 9**. Os valores de fração de emulsão estável podem variar de 0 a 1, indicando menor e maior estabilidade quanto a cremação ou sedimentação. Ressalta-se que a fase dispersa pode estar totalmente emulsionada segundo a Eq. 3, mas com aparecimento de cremação ou sedimentação. Todas as medidas foram realizadas após calibrar as alturas medidas no Image J de cada tubo para conversão de massa em volume.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DAS ALTURAS MEDIDAS DOS VOLUMES DAS EMULSÕES CREMEADAS OU SEDIMENTADAS.



Fonte: A autora, 2018

Vd: volume de óleo disperso (não emulsificado)

$$\phi_{OE} = \frac{V_o - V_d}{V_o} \text{ (Eq. 3)}$$

Em que, V_o é o volume de óleo adicionado e V_d é a medida do volume de óleo não emulsionado em um determinado tempo de avaliação. A subtração entre V_o e V_d fornece o volume de óleo emulsificado.

Optou-se por medir a fração de óleo não emulsionado, pois ao separar fase, o óleo não emulsionado pode ser facilmente quantificado na fase superior, obtendo assim, medidas precisas da fração de óleo emulsificado.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.7.1 MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCENCIA A LASER

Para a microscopia confocal, foram utilizados os fluorófos: rodamina para marcar a partícula e fluoresceína para marcar a fase aquosa. A fluoresceína foi solubilizada em mistura de etanol e água na concentração de 1mg.L^{-1} seguido de diluição em água até a referida concentração. As partículas de caulinita foram marcadas com 5 ppm de rodamina. A rodamina foi preparada em solução aquosa na concentração de 1mg.L^{-1} e também diluída para a concentração desejada (KHAN *et al.*, 2012; BHATTACHARYYA *et al.*, 2014). As emulsões foram fotografadas num microscópio confocal de varredura Nikon Ti A1RSiMP (Nikon, Tokyo, Japão) com um laser de Hélio-Neônio de 1mwoperando a 488 nm para a excitação de FITC e 568 nm para a rodamina e a emissão máxima a 518 (FITC) e 625 nm (rodamina). Todas as amostras foram colocadas numa câmara de 35x10 mm (CellviewTM) e as imagens foram obtidas apenas na região que continha emulsão. O programa Nis Elements Advanced Research 4,20 foi utilizado para visualizar as imagens. A adição dos fluoróforos fluoresceína e rodamina não interferiram no efeito Pickering e na formação das emulsões, ao menos em termos macroscópicos, através da comparação dos volumes emulsificados de óleo e da cremeação ou sedimentação observadas na presença e ausência de fluoróforos.

4.7.2. CONDUTIVIDADE DA EMULSÕES E INVERSÃO DE FASES

Para acompanhar o processo de inversão de fases foram realizadas medidas de condutividade dos sistemas emulsionados no tempo zero, para as seguintes $f_{o/a}$ 0,2; 0,3; 0,5; 0,6 e 0,8, contendo 1% de caulinita. Nestes experimentos, o condutivímetro utilizado foi CD-4301.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

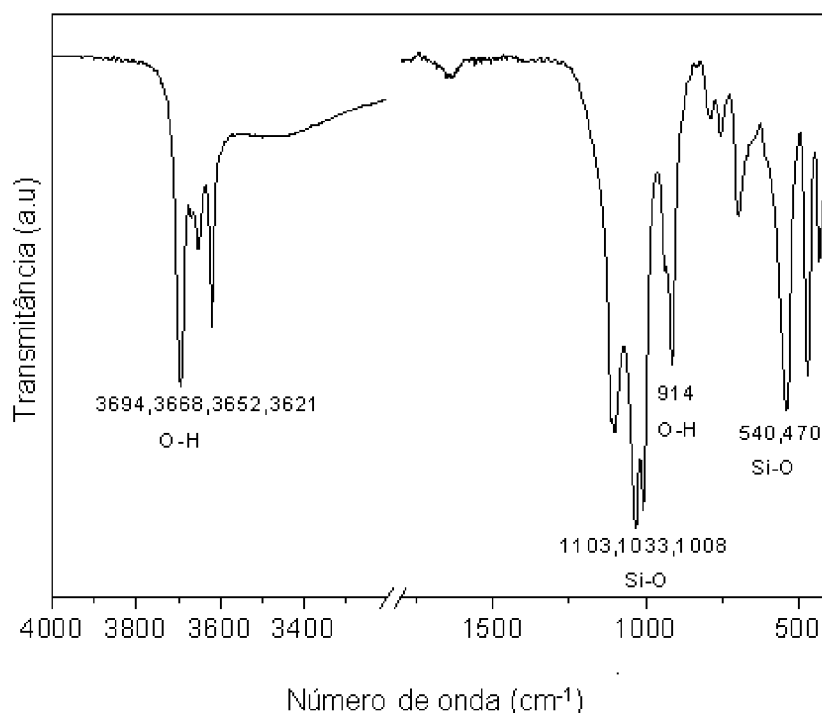
Foram caracterizadas as amostras de caulinita quanto as análises de difração de raios X, grupos químicos presentes, identificados por espectroscopia vibracional no infravermelho, estabilidade térmica, aspecto microscópico, energia livre aparente da superfície e seus componentes dispersivos e polares, bem como o potencial zeta em função do pH e da força iônica. O óleo de castanha do Brasil foi caracterizado quanto ao conteúdo de ácidos graxos e índice de acidez. Foram avaliadas as emulsões formadas quanto ao trabalho de adesão dos constituintes, estabilidade, % óleo emulsificado em relação a % de caulinita adicionada, influência da força iônica na formação de emulsões e a identificação das regiões óleo/água/partícula foi realizada por microscopia confocal. Adicionalmente, foi avaliada a influência do ácido oleico na formação de emulsões água e óleo mineral, assim como da galactomanana sobre a estabilidade das emulsões, conforme apresentados na sequência abaixo ambas na presença de caulinita.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA

5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA RGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise por infravermelho (**Figura 10**) mostrou a presença de bandas referente a deformação axial de O-H externa e interna da caulinita, 3694 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} , 914 cm^{-1} . Em 1031 cm^{-1} , atribuída deformação axial Si-O em caulinita, 1008 cm^{-1} corresponde à deformação angular de O-H, e 540 cm^{-1} indica ligação Al-O-Si. Grupos semelhantes aos relatados por Gardolinski *et al.* (2000) e Carneiro *et al.* (2003). Pode-se observar a ausência de quartzo (sílica livre), que é atribuída ao comprimento de onda 1160 cm^{-1} , o qual não é observado no espectro (SAIKIA *et al.*, 2003).

FIGURA 10 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM- REALIZADAS EM EQUIPAMENTO BIORAD EXCALIBUR – FTIR. A AMOSTRA FOI PREPARADA EM PASTILHA DE KBR, ACUMULAÇÃO DE 16 VARREDURAS COM RESOLUÇÃO DE 4 CM-1 EM UMA FAIXA DE VARREDURA DE NÚMERO DE ONDA.



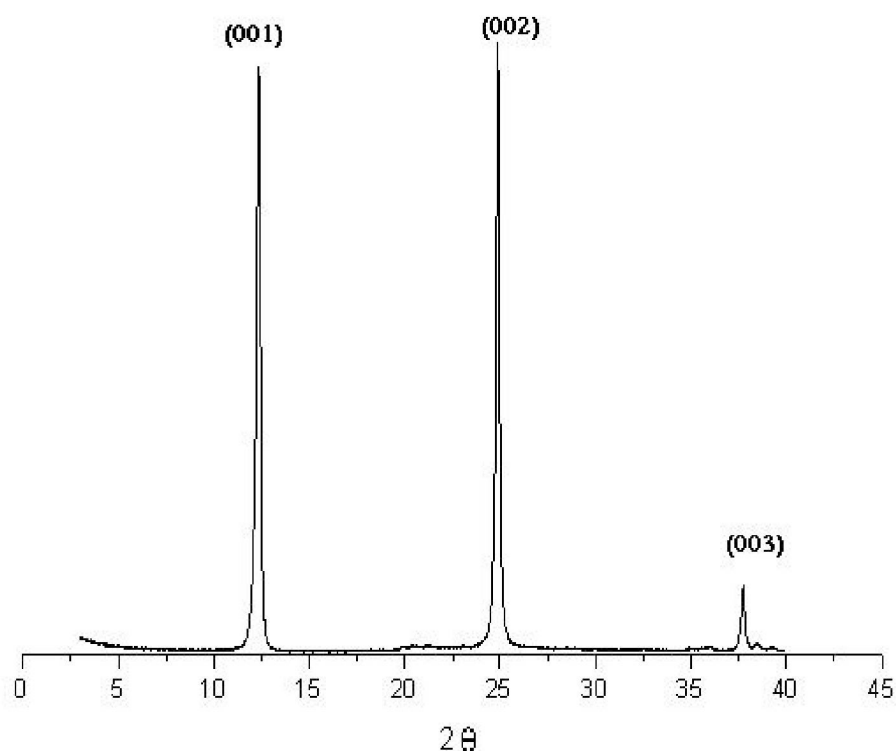
5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A **Figura 11**, mostra o difratograma de raio x para amostra de caulinita, que apresentou as sequencias de reflexões basais 001, 002 e 003 e estes foram semelhantes aos descritos por Araújo *et al.* (2006), confirmando a caracterização do material com uma amostra de caulinita e praticamente isenta de outros contaminantes devido à ausência de outros planos no difratograma. Os picos finos, isentos de base alargadas identificam que o material está altamente organizado, e apresenta alta cristalinidade. Fatores como, a presença de Fe ⁺³ na estrutura podem diminuir a cristalinidade e aumentar a área superficial. O aumento da superfície específica do mineral exibe maior quantidade de grupos OH, e estes grupos são responsáveis pela formação das cargas negativas e positivas. Isso também favorece a adsorção de íons e a retenção de água. Além disso, os possíveis defeitos que podem ocorrer no processo de empilhamento das camadas de caulinita são responsáveis pelo crescimento em espessura, também

propicia redução na cristalinidade (CHRISTENSEN, 1992; MELO; WYPYCH, 2009)

Carneiro *et al.* (2003) realizaram análise por difração de raio x em amostras de Caulim proveniente da mesma região, e identificou os valores para 2θ de $12,24^\circ$ e $24,76^\circ$ como principais picos da caulinita e ainda $33,12^\circ$ e $36,94^\circ$ referente a hematita. A ausência destes últimos picos pode indicar que a amostra não contém hematita.

FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A AMOSTRA DE CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ REALIZADAS EM EQUIPAMENTO SHIMADZU XRD 6000 COM RADIAÇÃO DE CUKA ($\lambda = 0,15418$ NM), 40 KV E 30 MA, VELOCIDADE DE VARREDURA $0,5^\circ$.MIN-1.

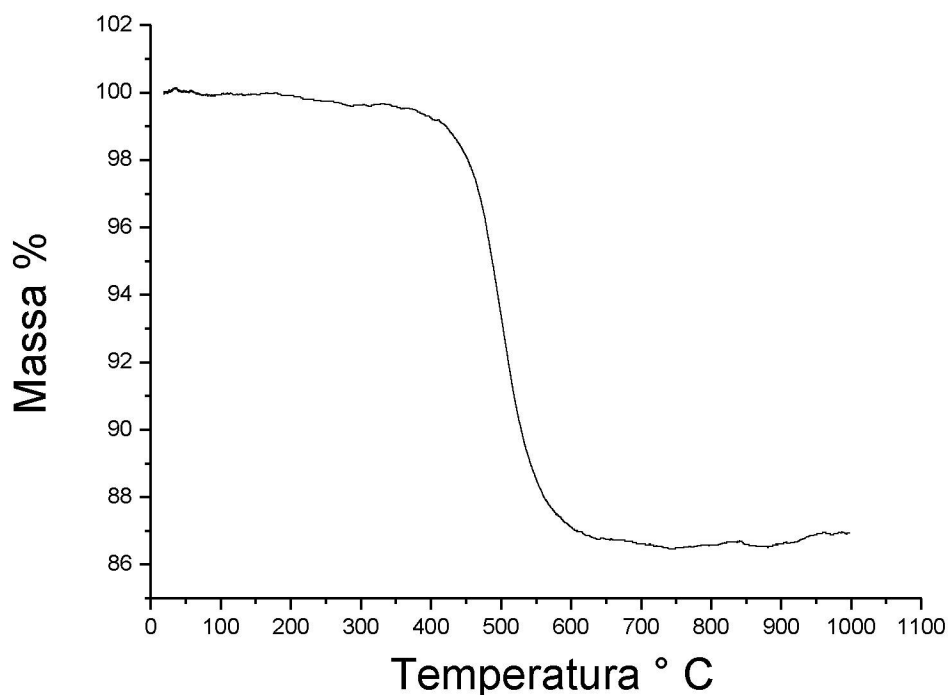


5.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (**Figura 12**) indicou que entre a 20°C e 250°C ocorreu uma perda de massa de 1,2 %, esta variação se refere à perda de água adsorvida ou absorvida. Um outro evento ocorreu próximo de 500°C , referente a desidroxilação da estrutura com a formação dos resíduos de Al_2O_3 e SiO_2 . Entre 250°C e 1000°C , a perda de massa foi de 13,3 % em relação à base seca. Comparativamente, valores similares relativos a ambos eventos já estão descritos

na literatura para amostra de caulinita proveniente da mesma região do Rio Capim(CARNEIRO *et al.*, 2003).

FIGURA 12 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PERDA DE MASSA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA A AMOSTRA DE CAULINITA REALIZADA EM EQUIPAMENTO NETZSCH STA 449 F3 JUPITER 25-1000°C, TAXA DE AQUECIMENTO DE 5°C.MIN-1 EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.



5.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

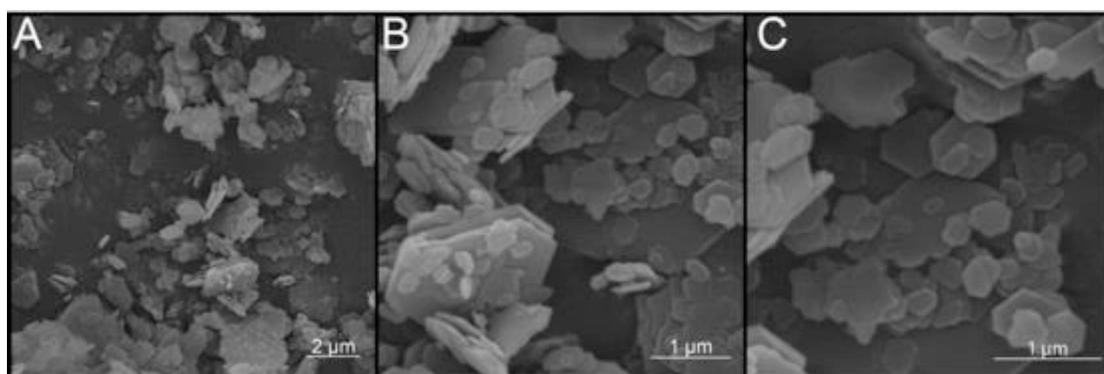
A dimensão das partículas é uma propriedade importante para que ocorra a adsorção na formação das emulsões, a caulinita apresentou dimensões na faixa dos micrometros, fator que potencializa o material para o uso como estabilizador de microemulsões.

A granulometria das partículas é extremamente fina e altamente heterogênea, com populações granulométricas distintas, nas quais se observam, cristais com tamanhos aparentes inferiores a 1 µm. Através da microscopia eletrônica de varredura as dimensões aqui foram aproximadas devido à presença de aglomerados de partículas nas imagens A, B e C, da **Figura 13**.

Caulinita pura foi inicialmente submetida a um processo de tratamento com ultrassom, para reduzir a agregação das partículas, aumentar a área de superfície

e, assim, facilitar a dispersão na água e a formação de emulsões (FRANCO *et al.*, 2004). Depois da aplicação do ultrassom, as imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram a presença de plaqueta e folhetos de caulinita parcialmente delaminadas com um intervalo de tamanho de 200 nm até 3 μm (**Figura 13**). Esta suspensão foi utilizada no estudo interfacial de caulinita e para formular todos as emulsões.

FIGURA 13 - MICROGRAFIAS OBTIDAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DAS PARTÍCULAS DE CAULINITA MINERADA NO RIO CAPIM, ESTADO DO PARÁ APÓS TRATAMENTO COM ULTRASSOM COM 20.000X (A), 60.000X (B) E 80.000X (C) DE AMPLIAÇÃO.



A caulinita normalmente aparece como plaqueta pseudo-hexagonal empilhada. Cada plaqueta é considerada como um arranjo de várias camadas, cada qual consistindo de dois planos basais (001): a folha de sílica tetraédrica, com átomos de O ligados aos átomos de Si, denominada “superfície de siloxano”, e a folha de alumina octaédrica, com grupos OH ligados ao Al, chamado de “superfície de aluminol” (AWAD *et al.*, 2017).

Para comprovar as diferenças entre componentes polares e dispersiva da caulinita, foram realizados experimento de ângulo de contato aparente conforme apresentado na sequência do texto.

5.1.5 ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO

Foi medido o ângulo de contato (AC) entre a caulinita e óleo de castanha do Brasil, diodometano, água e glicerol, para avaliar a interação da partícula com líquidos de diferentes polaridades.

Os resultados revelaram a natureza hidrofóbica da caulinita (**Figura 14**), apresentando AC aparentes inferiores para óleo de castanha do Brasil, e diodometano, $24,8^\circ \pm 3^\circ$ e $13,1^\circ \pm 1^\circ$, respectivamente, e valores mais elevados para a água e glicerol $46,8^\circ \pm 3^\circ$ e $88,2^\circ \pm 2^\circ$, respectivamente. O efeito de superfície da fita utilizada para deposição da caulinita foi verificada utilizando uma gota de água como controle experimental, resultando em $108^\circ \pm 4^\circ$. Ressalta-se que o aumento da espessura da camada de caulinita depositada não afetou o resultado dos AC, o que também confirma que a fita não afetou os resultados experimentais. Estes resultados aqui apresentados estão de acordo com Tenney e Cygan, (2014) e Liu et al., (2015) que determinaram que a superfície tetraédrica da caulinita é normalmente hidrofóbica. O AC aparente determinado para água é próximo aos resultados relatados por Wu et al. (2001) de 46° e o caráter apolar predominante é consistente com os valores CA de Wu et al. (2001) $7,5^\circ$ formamida e 17° com diodometano, realizada sobre filmes de caulinita (SHANG et al., 2008)

FIGURA 14 - PERFIL DE GOTA E ÂNGULOS DE CONTATO APARENTE DA ÁGUA, ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL, GLICEROL, DIIDOMETANO E MEDIDOS SOBRE SUPERFÍCIES DE CAULINITA.



A energia livre de superfície da caulinita foi calculada a partir da análise de CA e segregado em componentes dispersivo (γ_S^d) e polar (γ_S^p) representados pela abordagem de Owens-Wendt (**Tabela 7**). A energia livre de superfície total γ_S^{Tot} da caulinita foi de $52,9 \pm 2,4 \text{ mJ.m}^{-2}$. Adicionalmente, a componente dispersiva contribui em $\gamma_S^d = 42,4 \pm 1,3 \text{ mJ.m}^{-2}$, dominando o caráter da superfície indicando que as interações de Lifshitz-van der Waals em interfaces hidrofóbicas podem ser favorecidas em sistemas contendo maiores frações de hidrocarbonetos insaturados (BANTIGNIES et al., 1997; UNDERWOOD et al., 2016). No entanto, a contribuição da componente polar resultou em $\gamma_S^p = 10,5 \pm 1,0 \text{ mJ.m}^{-2}$ indicando uma hidrofiliidade moderada como discutido anteriormente por Wu et al (2006).

TABELA 7- ENERGIA DA SUPERFÍCIE DA CAULINITA (γ_S^{Tot}) SEGREGADA EM COMPONENTES DISPERSIVOS (γ_S^d) E POLARES (γ_S^p) DADOS PELO OWENS-WENDT (OWRK).

OWRK (mJ.m ⁻²)		
γ_S^{Tot}	γ_S^d	γ_S^p
52,9±2,4	42,4±1,3	10,5±1,0

Estes resultados salientam a capacidade da caulinita em interagir com materiais de polaridade oposta molhando predominantemente ambientes mais apolares. Este carácter é gerado de acordo com a disponibilidade das duas superfícies ativas distintas da caulinita, um plano dependente do pH do tipo gibbsita que é de natureza mais hidrofílica e uma camada basal de pirofilita mais hidrofóbica (LIU *et al.*, 2015). Durante a preparação da emulsão, vários fenômenos podem interferir com a interatividade do equipamento, tal como orientação das partículas na interface, o pH, força iônica ou a agregação das partículas (GUPTA *et al.*, 2011).

Foram também realizadas medidas de tensão superficial e interfacial de soluções de galactomananas e óleo de castanha do Brasil (**Tabela 8**).

TABELA 8 -VALORES DE TENSÃO SUPERFICIAL E INTERFACIAL OBTIDO PELO MÉTODO DA GOTA PENDENTE A 25°C

Amostras	γ mN. m ⁻¹
	Média \pm desvio padrão
Óleo castanha do Brasil/ Ar	34,00 \pm 0,05
Água / Ar	72,00 \pm 0,05
Solução Guar 1g.L ⁻¹ / Ar	70,00 \pm 0,01
Água / Óleo castanha do Brasil	28,00 \pm 0,07
Solução Guar 0,15g.L ⁻¹ / Óleo castanha do Brasil	25,00 \pm 0,08
Solução Guar 0,30g.L ⁻¹ / Óleo castanha do Brasil	25,00 \pm 0,08
Solução Guar 0,60g.L ⁻¹ / Óleo castanha do Brasil	23,80 \pm 0,08
Solução Guar 1,0g.L ⁻¹ / Óleo castanha do Brasil	22,50 \pm 0,08
Solução Guar 2,0g.L ⁻¹ / Óleo castanha do Brasil	-*

* Amostra turva, não foi possível focalizar a gota.

O aumento da concentração do biopolímero em solução, quando em contato com óleo de castanha do Brasil, causa uma leve diminuição na tensão interfacial em relação à interface contendo apenas óleo e água. Entretanto, esta variação não foi significativa.

Ao medir a tensão superficial de diferentes concentrações de galactomanana, o resultado permaneceu praticamente constante, mostrando que a goma guar não tem propriedades anfifílicas e não migra para a interface líquido/ar. Assim ela não afeta a tensão superficial líquido/vapor ou interfacial líquido-líquido. Seu uso fica restrito em alterar a viscosidade do meio a fim de possibilitar uma menor velocidade de separação de fase.

Para avaliar a influência do pH e a força iônica sobre o potencial elétrico da caulinita no plano hidrodinâmico, e posteriormente associar tais resultados às emulsões formadas, foram realizados experimentos de potencial zeta conforme abaixo.

5.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOLÉTRICO DA CAULINITA

A química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções. Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto isoelétrico (PI). Este parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido e a dupla camada elétrica formada pelos contra-íons em solução apresenta carga eletricamente nula, podendo ser, o número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas ou pela ausência de cargas (RAIJ, 1973).

O pH em que o potencial zeta se apresentou nulo foi de 3,11, razão pela qual torna a caulinita com excesso de carga negativa na ampla faixa de pH acima de 3,11, inclusive nos pHs das emulsões em estudo neste trabalho (~6). Valores semelhantes de potencial zeta foram relatados na literatura para a caulinita, conforme apresentado por Scroth e Sposito(1997). Para diferentes forças iônicas, ao atingir o pH 3,11, a densidade de carga também é nula (**Figura 15**).

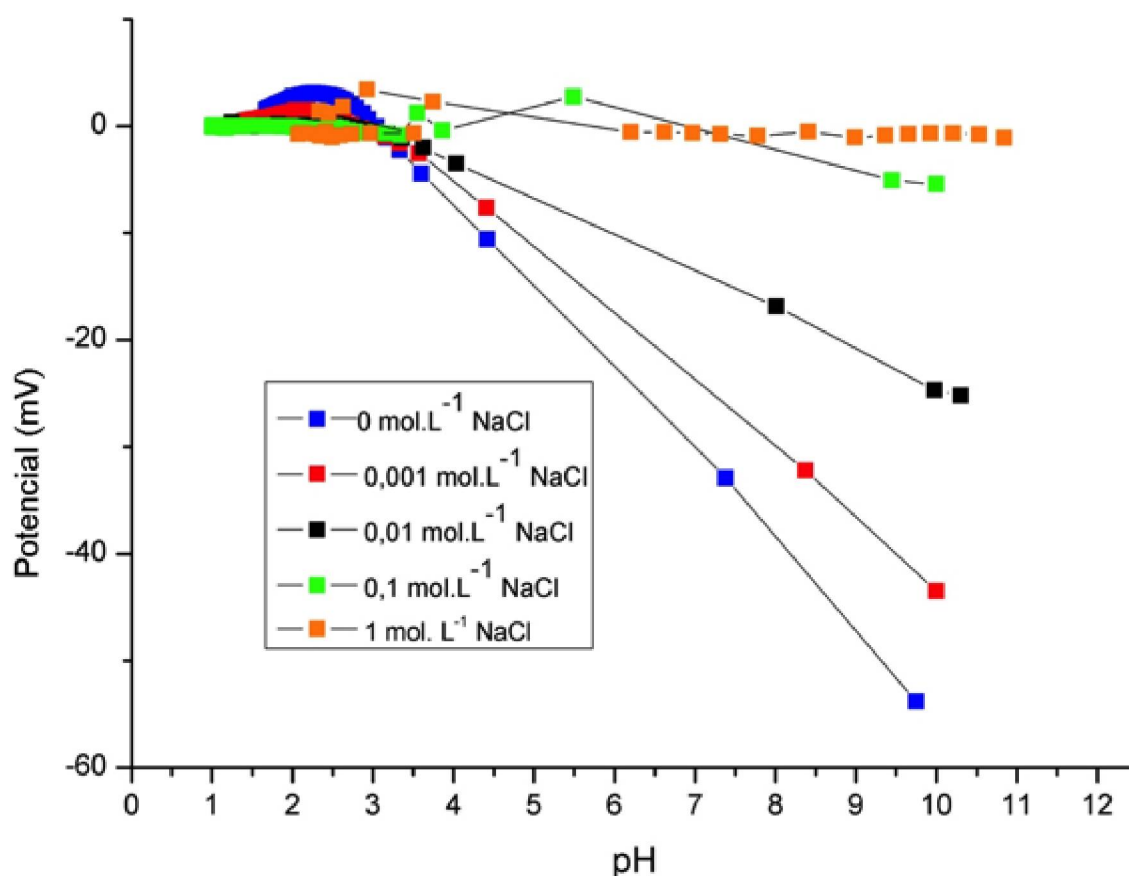
A caulinita possui sítios permanentes de carga negativa nos planos basais uma vez que os grupos Al-OH estão expostos. Os locais anfotéricos são condicionalmente carregados, positivos ou negativos, dependendo do pH. Cargas positivas podem se desenvolver nas faces de alumina e nas bordas por transferência direta de H^+ / OH^- da fase aquosa (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2006; JIANG *et al.*, 2010)

Considera-se que a caulinita apresenta uma pequena proporção de carga permanente, devido à substituição isomórfica (substituição estrutural de íons de raio atômico semelhante) de Al^{3+} ou Fe^{3+} por Si^{4+} na folha tetraédrica, no entanto, a maior parte da carga é variável e ocorre nas bordas da estrutura da caulinita devido à protonação ou desprotonação dos grupos hidroxila expostos (AVENA *et al.*, 2003; TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2006). O grau de substituição isomórfica é diferente nas diferentes caulinitas e assim as densidades de carga apresentam altas variações. Este excesso de carga negativa é compensado pela troca de cátions. Sítios polares adicionais, principalmente os grupos octaédricos Al-OH e tetraédricos Si-O, estão situados nas bordas e expostos nas lamelas (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2006; JIANG *et al.*, 2010). Embora a carga total de partículas seja em geral negativa, ambas as cargas negativas e positivas podem existir na superfície das partículas minerais de argila para $pH < 7$ (KHAWMEE *et al.*, 2013).

As reações de protonação-desprotonação deveriam ocorrer tanto nas bordas grupos $\equiv \text{Al-OH}$) quanto nos planos basais da gibbsita. Foi observado que a caulinita não corresponde exatamente ao modelo sólido e a distribuição de cargas permanentes e variáveis não é uniforme na superfície das partículas (TOMBÁ CZ; SZEKERES, 2006).

Quando o pH da solução é menor do que o PI do material sólido, no plano hidrodinâmico de cisalhamento o coloide apresenta-se carregado positivamente, enquanto que se o pH da solução for acima do PI do material sólido, a superfície deste encontra-se negativa. É possível que a taxa de titulação utilizada possa ter gerado um artefato após o potencial zero, possivelmente devido ao aumento da viscosidade da solução, que deve ter interferido na determinação do potencial de fluxo, e consequentemente, no potencial zeta, já que a conversão de potencial de fluxo em potencial zeta depende da viscosidade do meio.

FIGURA 15 - POTENCIAL ZETA (mV), EM FUNÇÃO DO PH PARA DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS DA DISPERSÃO DE 1G.L⁻¹ CAULINITA A 0 MOL.L⁻¹ DE NaCl, 0,001 MOL.L⁻¹ DE NaCl, 0,01MOL.L⁻¹ DE NaCl, 0,1MOL.L⁻¹ DE NaCl E 1 MOL.L⁻¹ DE NaCl.



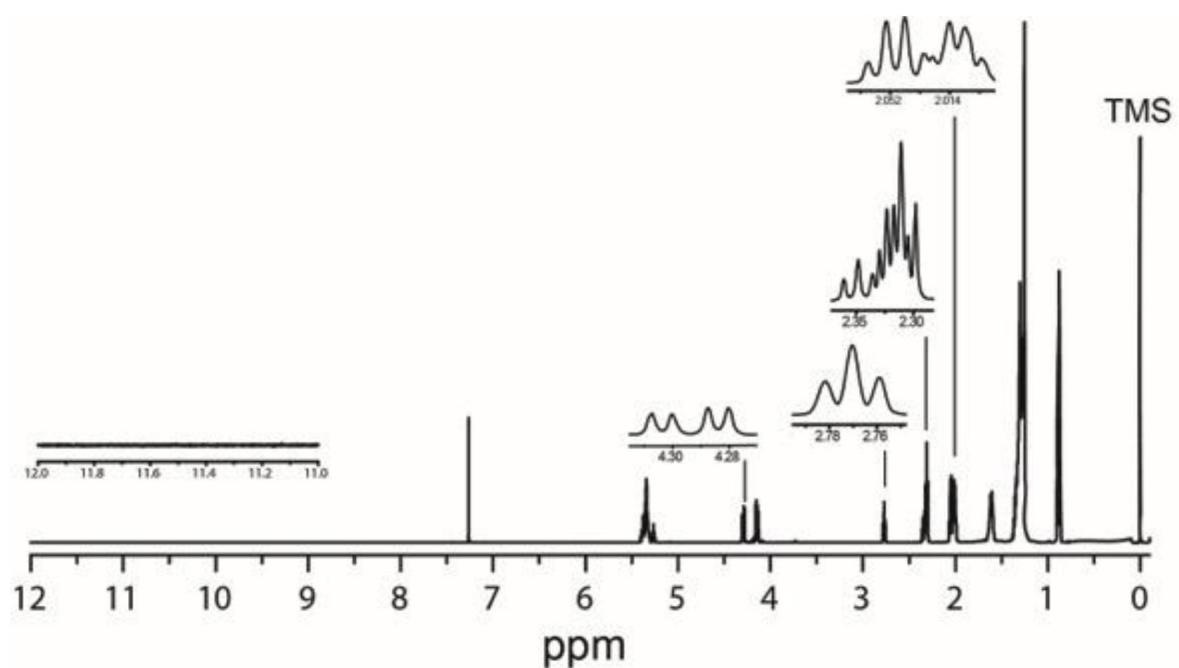
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL: CONTEÚDO DE ÁCIDO GRAXO DETERMINADO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O óleo castanha do Brasil foi caracterizado quanto à presença de ácidos graxos: o índice de acidez foi de $1,24 \pm 0,5\%$ dentro do intervalo aceitável para utilização cosmética e farmacêutica como discutido por Santos et al., (2013). A presença de ácidos graxos esterificados foi identificada e quantificada por ^1H e ^{13}C RMN (**Figura 16 A e B**), na qual o teor de ácidos linolénico, oleico e linoleico foram obtidos através da medição dos deslocamentos químicos 0,98, 2,05 e 2,77 ppm, respectivamente, em relação à área de hidrogênios alfa a partir do deslocamento do glicerol a 4,30 ppm, de acordo com Barison et al.(2010).

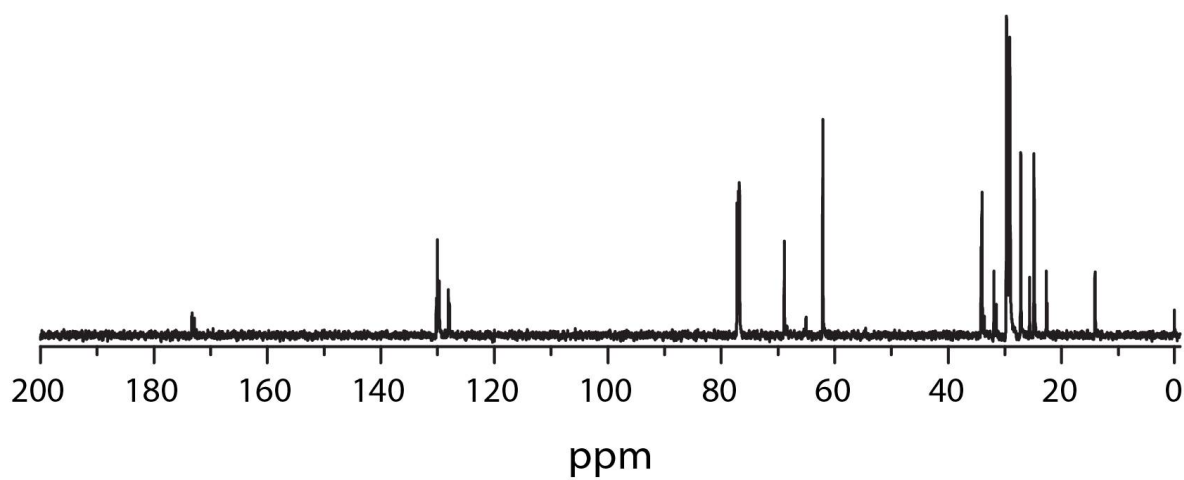
Os ácidos graxos saturados (mirístico, palmítico e esteárico) quantificadas foram com base no sinal centrado a 2,30 ppm. A ausência de um sinal a 11,5 ppm indicou que uma quantidade significativa dos ácidos graxos são esterificados. Os dados estão em conformidade com a falta de intensidade a 176 ppm na ^{13}C (**Figura 16 B**) e espectros de ^1H (**Figura 16 A**), sugerindo que não há desvio químico mensurável de ácido graxo livre (BARISON *et al.*, 2010).

FIGURA 16 - ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL USANDO CDCl_3 COMO SOLVENTE, A 25°C

A



B



Todo o conteúdo de ácido graxo é apresentado na **Tabela 9**. O perfil de ácidos graxo obtidos por RMN mostrou uma predominância de ácidos oleico e linoleico - 42,3 e 39%, respectivamente - e a ausência de ácido linolênico (CHUNHIENG *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2013).

Ambos os teores de ácidos graxos saturados e insaturados estão de acordo com o reportado por Santos *et al.* (2013) e Chunhieng *et al.* (2008).

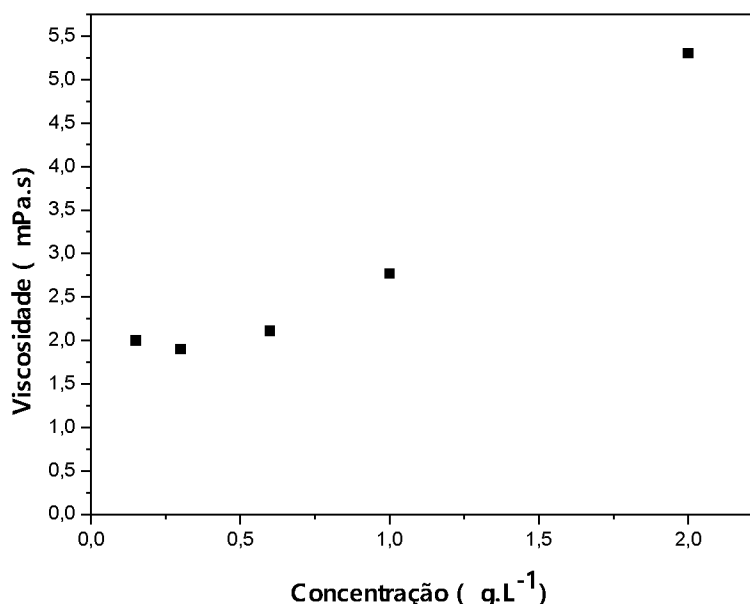
TABELA 9 - CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E SATURADOS NO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL OBTIDO POR RMN DE ^1H .

Ácidos graxos	Conteúdo (%)
Ácido Oleico	42,3
Ácido linoleico	39,4
Ácido linolênico	----
Ácidos saturados	24,0

5.4 ANALISE VISCOSIMÉTRICA GOMA GUAR

A **Figura 17** mostra a relação da viscosidade de soluções de goma guar em função da concentração para uma taxa de cisalhamento de 350 s^{-1} . Observa-se que a amostra de concentração 1 g. L^{-1} apresentou praticamente a metade da viscosidade em relação à amostra de 2 g. L^{-1} . As viscosidades da solução de goma guar aumentam proporcionalmente com acréscimos na concentração do biopolímero. Este aumento favorece as interações intermoleculares da cadeia ou emaranhamento, através da interação da cadeia lateral de galactose da molécula de guar com a molécula de água, elevando assim a viscosidade da solução (MUDGIL *et al.*, 2014).

FIGURA 17 - VISCOSIDADE (MPA.S) DAS SOLUÇÕES DE GOMA GUAR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (G.L⁻¹) À UMA TAXA DE CISLHAMENTO DE 350S⁻¹.



A característica mais significativa da goma de guar é a sua capacidade de se hidratar rapidamente em água para fornecer soluções altamente viscosas, na maioria das aplicações alimentares, recomenda-se uma concentração inferior a 1% (Zhang et al. 2005). Como o processo de cremação e sedimentação é resultado de forças externas, geralmente gravitacionais ou centrífugas, quando estas forças excedem o movimento Browniano, um gradiente de concentração se acumula no sistema. Nestes casos, uma vez que a densidade da fase dispersa é inferior a do meio em emulsões óleo em água ocorre cremação, enquanto que se a densidade da fase dispersa for superior àquela do meio ocorre sedimentação para as emulsões água em óleo (TADROS, 2013).

Desta forma, o aumento da concentração de goma guar torna as soluções mais viscosas e isso possibilitaria, em princípio, manter as gotículas de óleo estáveis nas emulsões, impedindo assim a floculação ou coalescência do sistema. Robins, (1991) observaram que na ausência do polímero hidroxietilcelulose um sistema composto por água, óleo e surfactante resultou na separação de fases da emulsão, havendo a cremação da mesma, enquanto que na presença deste polímero existe uma maior estabilidade, não havendo cremação devido ao aumento da viscosidade da fase contínua. Da mesma forma, a goma guar possui a característica de aumentar a viscosidade de

sistemas aquosos (ROBINS, 1991), o que deveria torna-la uma excelente candidata para estabilização de emulsões.

5.5 ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES COM CAULINITA

A influência da caulinita na estabilidade das emulsões contendo frações de óleo / água ($f_{o/a}$ de 0,11 até 4) foi rastreada ao longo do período de 7 dias. As emulsões preparadas com pequenas quantidades de óleo de castanha do Brasil, $f_{o/a} = 0,11, 0,25$ e $0,4$, exibiram rápido processo de separação de fases, gerando as regiões de baixa densidade. Por outro lado, as amostras que continham quantidades de óleo igual ou superior ao da água ($f_{o/a} = 1,0$ e $4,0$), apresentaram separação de fases após 1 h, e observou-se a sedimentação da fração emulsionada. Houve aumento do volume emulsionado com o incremento na da caulinita, ocorreu confirmando assim a capacidade da partícula em se adsorver irreversivelmente e estabilizar o sistema.

Com base na tensão superficial a 25°C da água/ar de 72 mN.m^{-1} e óleo de castanha do Brasil/ar de $32,6 \text{ mN.m}^{-1}$, o trabalho correspondente a adesão (W_a) foi calculado de acordo com o respectivo ângulo de contato do líquido com a caulinita conforme equação de Young-Dupré (Eq. 4). W_a para o óleo se adsorver a caulinita de 61 mJ.m^{-2} , enquanto que W_a de caulinita em água é de 121 mJ.m^{-2} . O W_a , de acordo com SCHRADER, (1995), é o trabalho que se realiza para separar interfaces. Também pode ser entendida como a energia necessária para um material se adsorver a outro. O W_a representa a diferença entre a energia da interface sólido/líquido e a soma das energias das superfícies do sólido e do líquido. Já o W_c de um líquido é o trabalho que se realiza para dividir, em duas, uma coluna do líquido que tem uma seção transversal de área unitária, ou seja, é o trabalho para criar superfície, e pode ser quantificado como duas vezes a tensão superficial do líquido. O W_c também pode ser lido como a energia demandada para manter as moléculas de um mesmo material unidas por interações intermoleculares.

$$W_a = \gamma_l (1 + \cos \theta) \text{ (Eq. 4)}$$

$$W_c = 2 \gamma_l \quad \text{ (Eq. 5)}$$

Estes valores indicam que a capacidade emulsionante de caulinita pode ser parcialmente atribuída a migração da partícula para a fase hidrófoba como intensivamente estudada no processo para recuperação de óleo (SONG; KOVSCEK, 2015).

A espalhabilidade (\mathcal{E}) do óleo e da água dadas pela Eq. 6

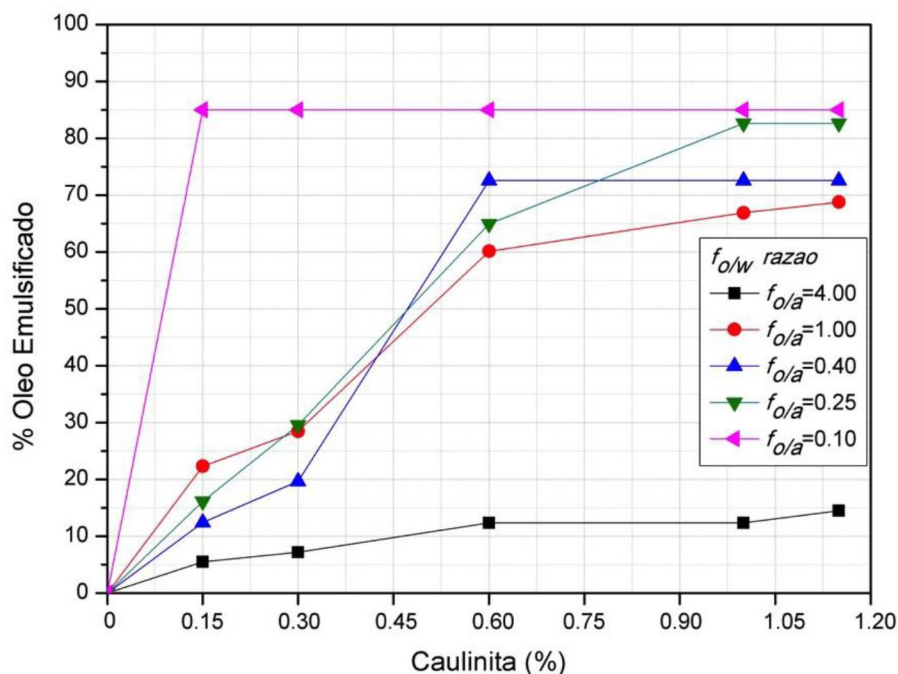
$$\mathcal{E} = W_a - W_c \quad (\text{Eq. 6})$$

Calculando o trabalho de coesão (W_c) foi possível observar que para a água foi de 144 mJ.m^{-2} e o óleo de $65,2 \text{ mJ.m}^{-2}$. Comparativamente aos W_a de 121 mJ.m^{-2} e 61 mJ.m^{-2} , para a água e óleo de castanha do Brasil em caulinita, as respectivas espalhabilidades foram segundo a eq.6 de -23 mJ.m^{-2} e $-4,2 \text{ mJ.m}^{-2}$ indicando que tanto o óleo como a água tem um espalhamento limitado sobre a caulinita.

5.5.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA

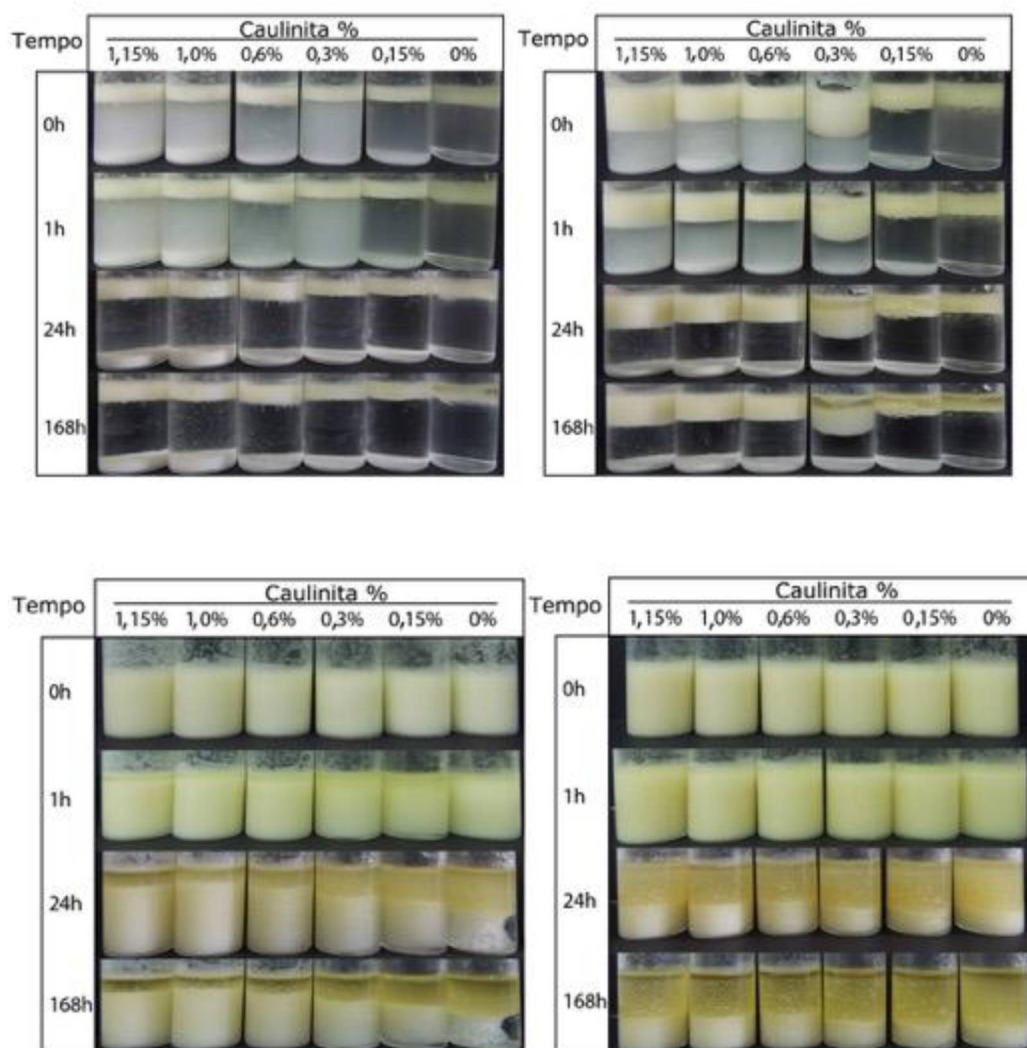
Após 24 h, para a máxima concentração de caulinita utilizada 1,15% (m/m), ocorreu um aumento no volume de óleo emulsificado para todas as frações $f_{o/a}$, **Figura 18.**

FIGURA 18 - DEPENDÊNCIA DA FRAÇÃO DE ÓLEO DE CASTANHA EMULSIFICADA NO BRASIL APÓS 24H, DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA PARA TODAS AS FRAÇÕES.



Para as baixas quantidades de caulinita de 0,15% e 0,3%, a fase oleosa foi apenas parcialmente emulsionada, provavelmente devido à concentração insuficiente da partícula na interface hidrofóbica. Quantidades mais elevadas de caulinita são capazes de emulsionar as frações de óleo maiores; por exemplo, com 0,6% da partícula, pelo menos 0,75 do teor de óleo é estável para todas as amostras, com exceção de $f_{o/a} = 4,0$, em que apenas 0,43 da fração de óleo foi emulsionada (**Figura 19**).

FIGURA 19 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONTENDO RAZÕES DISTINTAS DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL ($f_{O/A} = 0,1, 0,25, 1,0$ E $4,0$) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA NOS TEMPO DE 0,1, 24 E 168 HORAS.



Assim, é possível observar um equilíbrio entre as proporções de óleo/água, as frações de óleo emulsionadas aumentam gradualmente até $f_{O/A} = 1,0$, na qual a proporção 1:1 de óleo/água permite uma maior área superficial entre os constituintes polares e apolares. Neste caso ($f_{O/A} = 1,0$), é possível prever que o tipo de emulsão é A/O devido à interação preferencial da caulinita com a fase oleosa. Assim, a partícula pode adsorver-se de forma mais eficaz em toda a interface e permitir a formação de gotículas estáveis.

5.5.2 EMULSÕES ÓLEO MINERAL-ÁGUA EM PRESENÇA DE CAULINITA E ÁCIDO OLEICO

A formação de emulsão não foi efetiva para a série A, ou seja, emulsões de óleo mineral e caulinita, mesmo com o aumento da concentração de caulinita não foi possível emulsificar o sistema de forma eficiente, ao contrário das amostras geradas pela série B na presença de ácido oleico. Aqui as partículas de caulinita apresentam uma repulsão em relação ao óleo mineral, isso pode ocorrer pela ausência de ácido oleico, sugerindo que a adsorção do ácido graxo livre no argilomineral, representado aqui pelo ácido oleico é determinante para formação das emulsões na **Figura 20**.

É notável na **Figura 21**, que o efeito da adição gradual do ácido oleico (AO) facilitou o processo de formação da emulsão com óleo mineral, sendo que as amostras que possuíam 30 % do ácido graxo apresentaram um maior volume emulsionado em relação às menores concentrações, inclusive na ausência de ácido oleico. Além disso, é possível notar macroscopicamente um aumento da fração emulsionada à medida que a quantidade de ácido é aumentada. Resultados semelhantes foram observados e estudados por Kamogawa et al. (2001), que verificaram a formação de emulsões livres de surfactantes, utilizando ácido oleico. Semelhante aos resultados observados aqui, Kamogawa et al. (2001) observaram o processo de coalescência ao longo do tempo. Os autores explicam que os ácidos graxos e seus ésteres de glicerol possuem grupos fracamente polares, além de suas longas cadeias hidrofóbicas e estrutura ramificada e apresentam um valor tão baixo de equilíbrio hidrofílico lipofílico (HLB), podendo agir apenas como emulsionantes fracos e somente adequados para as dispersões de A/O. Assim, como no decorrer do tempo, apresentaram uma elevação nos tamanhos das gotículas formadas, sugerindo que basicamente, pequenas gotículas de óleo devem crescer através de vários processos, incluindo a coalescência e o envelhecimento de Ostwald (KAMOGAWA *et al.*, 2001). Para a fração $f_{o/a}$ 0,25 foi evidente a formação de uma emulsão (**Figura 21**). Observou-se, macroscopicamente, um excesso de água na emulsão, ao longo do tempo, conforme sugeriu Kamogawa et al. (2001) o processo de envelhecimento de Ostwald, o qual pode acarretar na separação de fase. Para a $f_{o/a}$ 1,0 a amostra que apresenta frações equivalente para a fase apolar e polar, houve a formação

de uma emulsão homogênea macroscopicamente, que ao longo do tempo separou o excesso de água e óleo presente (**Figura 21**), sugerindo que existe uma estequiometria para os componentes da formulação.

Esses resultados estão de acordo com Salageret al. (2000), pois a morfologia de uma emulsão está diretamente associada à metodologia de preparo e a composição físico-química. Ao alterar qualquer variável de composição, por exemplo um excesso em uma das fases, ou alteração na formulação, como temperatura, salinidade, pode-se induzir o sistema a uma separação de fases individuais ou mesmo inversão de fases (SALAGER *et al.*, 2000). Assim, a formação de emulsões múltiplas e inversões de fase é a consequência de um conflito de formulação e composição, e por esta razão, nas três frações avaliadas, o excesso de água ou óleo pode desestabilizar o sistema.

De forma resumida, a presença de ácido oleico contribuiu para formação de emulsões de óleo mineral e água na presença de caulinita. Estes resultados confirmam o efeito dos ácidos graxos livres em emulsões com óleo de castanha do Brasil, atuando como protagonistas na formação das emulsões de Pickering.

FIGURA 20 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO MINERAL $F_{O/A}0,25$, $F_{O/A} 1,0$ E $F_{O/A}4,0$ CONTENDO 1 % DE CAULINITA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO (AO) NOS TEMPOS 0, 1, 24, 168 HORAS.

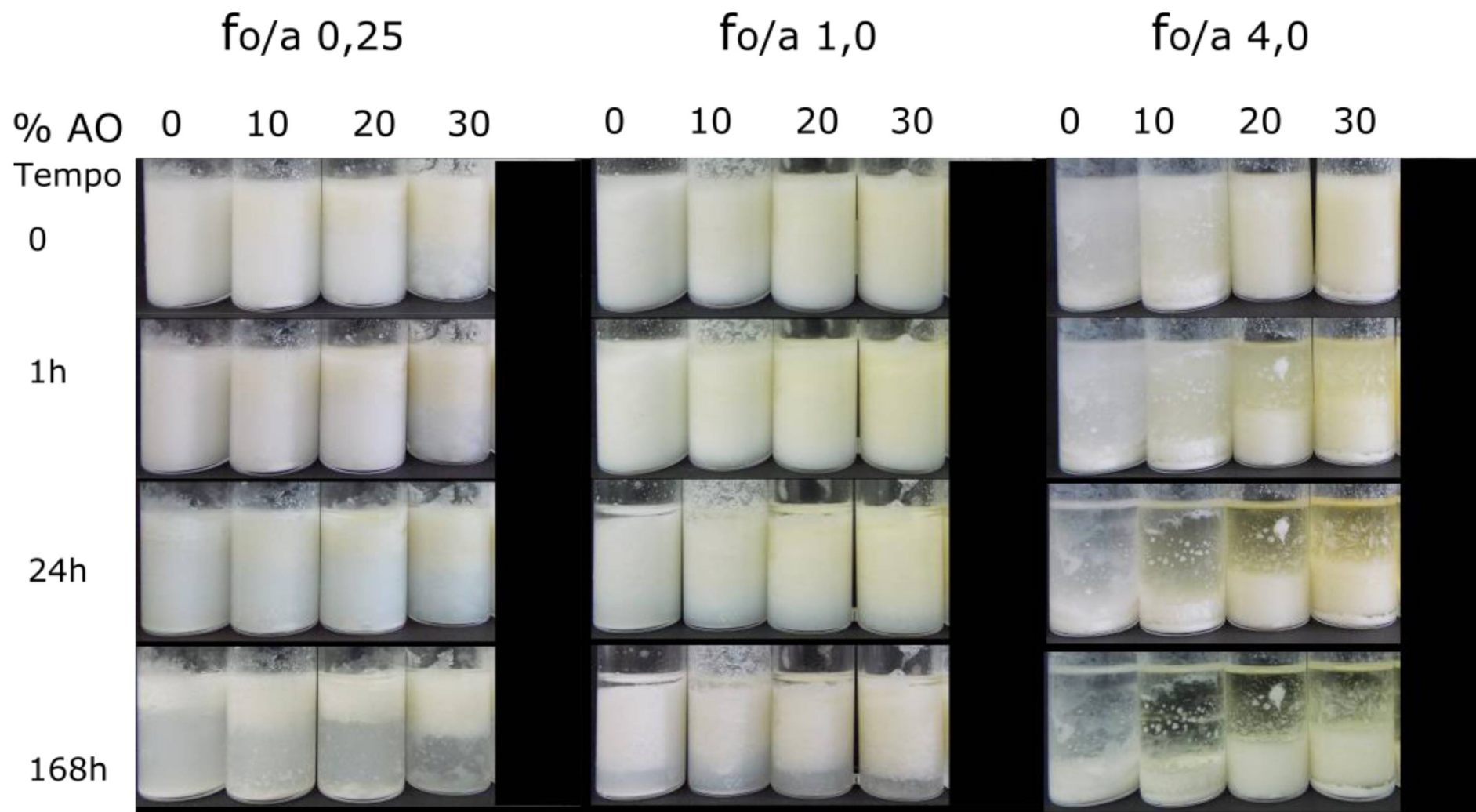
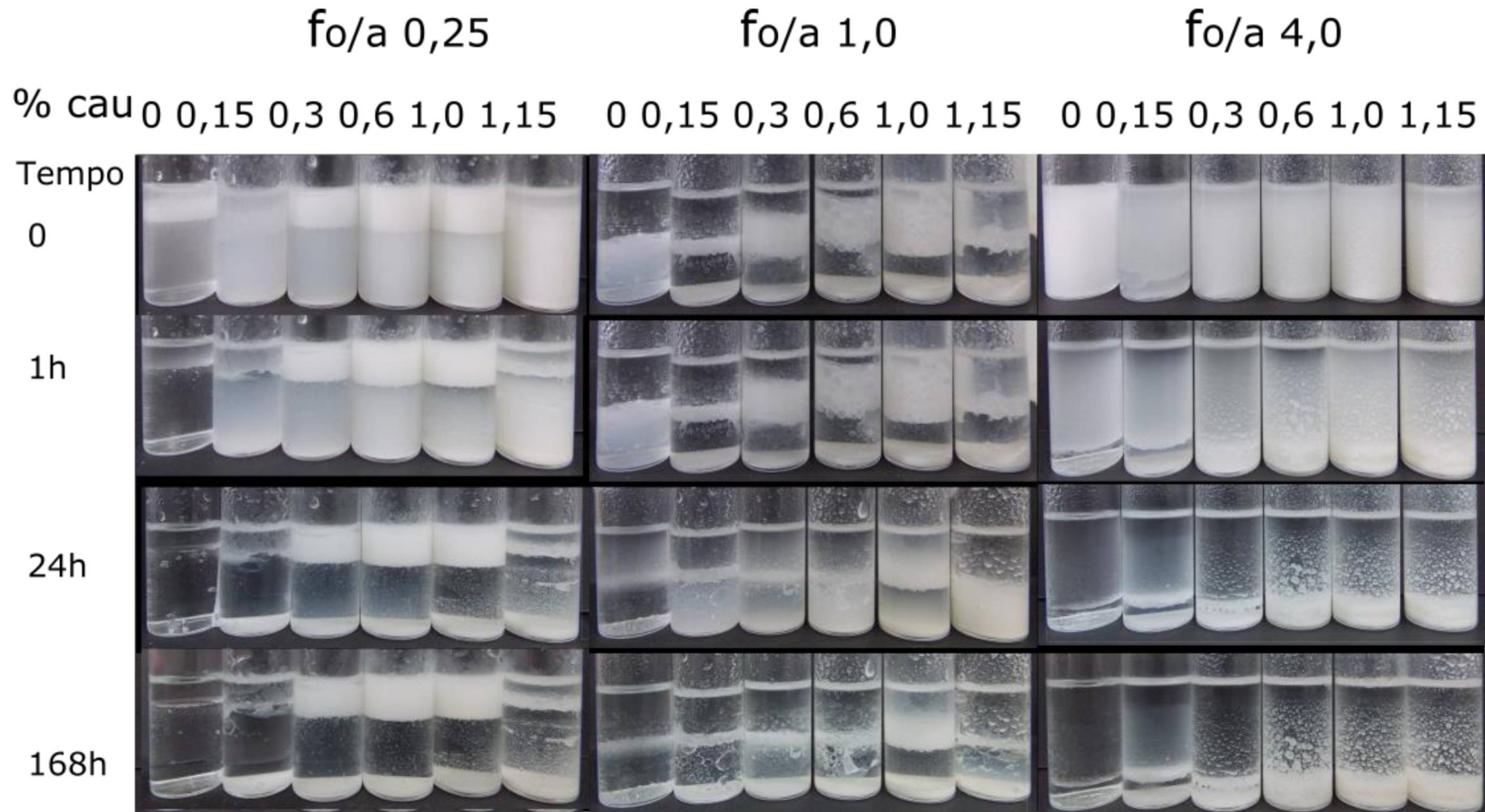


FIGURA 21 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO MINERAL $F_{O/A}0,25$, $F_{O/A}1,0$ E $F_{O/A}4,0$, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CAULINITA (CAU) NOS TEMPOS 0, 1, 24, 168 HORAS.



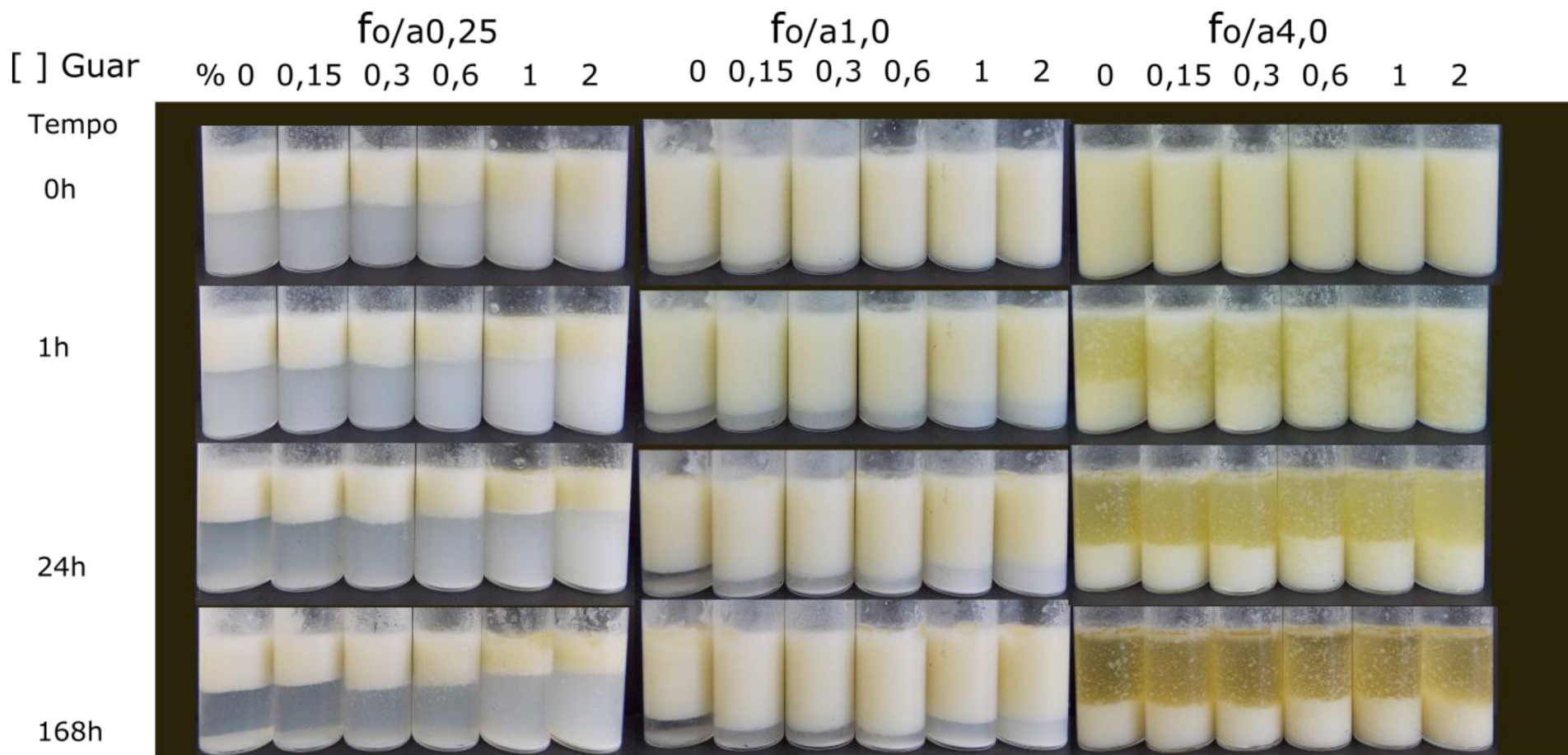
5.5.3 EMULSÕES ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL EM PRESENÇA DE CAULINITA E GOMA GUAR

A adição de guar na formulação das emulsões não gerou maior estabilidade no sistema original. Esperava-se que o aumento da viscosidade na fase polar facilitasse o processo de migração das partículas para a interface das gotículas de forma homogênea. Contudo, para $f_{o/a}$ 0,25 a adição de biopolímero não favoreceu a formação de emulsão, ao contrário o incremento de goma guar à formulação dificultou a formação de emulsões, observada visualmente ao comparar os frascos que não dispõem da presença da goma guar até o frasco que possui a máxima concentração (2 g.L^{-1}) aqui utilizada, ficando mais evidente ao longo do tempo observado (**Figura 22**), essa amostra possui maior fração da fase aquosa. Para as demais amostras o efeito da adição do hidrocolóide não apresentou diferença significativa nas fotos registradas.

A maior parte dos hidrocolóides pode atuar como estabilizadores de emulsão formadas por óleo e água, contudo apenas alguns podem atuar como agentes emulsificantes. Para isso é necessário que o biopolímero apresente atividade superficial na interface óleo-água e, portanto, a capacidade de facilitar a formação e a estabilização de gotículas finas (DICKINSON, 2003). Entretanto, a guar não apresentou atividade superficial, excluindo assim a possibilidade deste polímero atuar como um agente emulsificante (**Tabela 8**).

A goma guar é um biopolímero hidrofílico e uma vez que a estrutura carboidratos não sugere a presença de qualquer proporção significativa de grupos hidrofóbicos, assume-se geralmente que este tipo de hidrocolóides modificaria apenas as propriedades reológicas da fase aquosa entre as partículas ou gotículas dispersas (DICKINSON, 2003). Porém, não foi observada nenhuma alteração na reologia do sistema. Uma possível explicação para o efeito inesperado da goma guar sobre as emulsões de óleo de castanha do Brasil e água é que as suspensões coloidais estão sujeitas a interação de exclusão de volume ou repulsão estérica. Para isso, é necessário excluir todas as possíveis conformações que levariam o biopolímero a adentrar na região delimitada pelas partículas maiores, efeito de exclusão de volume ou repulsão estérica.

FIGURA 22 - ESTABILIDADE DE EMULSÕES CONTENDO RAZÕES DISTINTAS DO ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL ($F_{O/A} = 0,1, 0,25, 1,0$ E $4,0$) CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GOMA GUAR (0, 0,15 0,30 , 0,60 E 1 %) E 1 % DE CAULINITA NOS TEMPOS DE 0, 1, 24 E 168 HORAS.

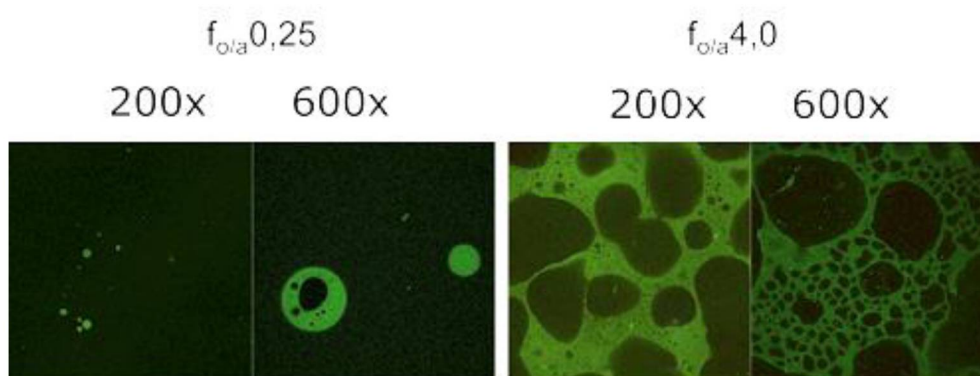


5.6 MICROSCOPIA CONFOCAL DAS EMULSÕES E INVERSÃO DE FASES

O tipo de emulsão gerada por amostras preparadas nas quantidades de óleo de castanha, $f_{o/a} = 0,25$ e $4,0$, respectivamente, foram estudadas por microscopia confocal de fluorescência, sem a presença de caulinita, no tempo de 10 minutos.

Foi possível observar a formação de gotículas, porém sem formato definido, sendo verde a fase aquosa e preto a fase oleosa (**Figura 23**). Nota-se que a fração que contém mais óleo tende a formar mais gotículas. Isso porque o óleo possui componentes como ácidos graxos, ácidos graxos livres (conforme teor de acidez), tocoferóis, linoleico e linolênico e óleos fitoesteróis que podem gerar emulsões mesmo sem a presença de tensoativos, assim o óleo utilizado tem potencial auto-emulsificante, esse mesmo efeito foi observado macroscopicamente nos frascos contendo emulsão (**Figura 19**). No entanto, com um volume emulsificado que é sempre inferior comparado com as amostras contendo caulinita como também observado por Chunhieng et al., (2008).

FIGURA 23 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DA AUTO-EMULSÃO DE ÓLEO DE CASTANHA DO BRASIL.



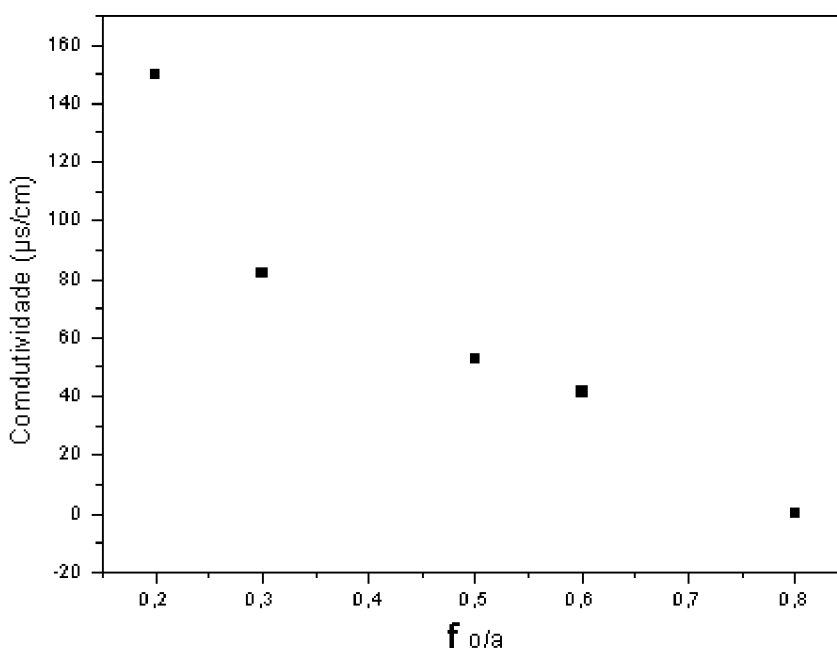
5.6.1 CONDUTIVIDADE E INVERSÃO DE FASES

A medida de condutividade elétrica é um método bastante utilizado para identificar as fases contínuas e dispersas em emulsões. A solução aquosa presente na maioria das emulsões geralmente contém eletrólitos. Quando essa

fase é contínua o sistema deve apresentar maior condutividade elétrica. Entretanto, se a fase contínua for orgânica, o sistema quase não apresenta condutividade em relação à fase aquosa (AKIO *et al.*, 1985; ALLOUCHE *et al.*, 2004).

A **Figura 24** mostra a diminuição da condutividade elétrica com o aumento da fração apolar, para emulsões feitas com óleo de castanha do Brasil. Assim, no tempo zero, ou seja logo após a agitação, as frações de $f_{o/a}$ 0,2 à $f_{o/a}$ 0,6 apresentam condutividade elétrica podendo sugerir emulsões do tipo O/A já a fração $f_{o/a}$ 0,8, praticamente não apresentou condutividade, sugerindo que a emulsão formada seja do tipo A/O.

FIGURA 24 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DOS SISTEMAS EMULSIONADOS NO TEMPO ZERO, PARA AS SEGUINTE FRAÇÕES DE ÓLEO/ÁGUA $f_{o/a}$ = 0,25; 0,3; 0,5; 0,6 E 0,8, CONTENDO 1% DE PARTÍCULA DE CAULINITA.



Isso ocorre porque a fase que se apresenta em maior quantidade tende a ser a fase contínua.

No entanto as imagens realizadas no tempo de 24 horas, apresentam outro tipo de emulsão.

Na Figura 25 observa-se que as amostras preparadas em $f_{o/a}$ = 0,25 resultaram em emulsões sem dependência da concentração de caulinita. Inicialmente, a emulsão O/A era esperada devido à baixa quantidade de óleo na

formulação. No entanto, durante a rápida separação de fases devido à cremação, ocorreu uma inversão de fase e as partículas migram da água para a fase de óleo, devido ao seu comportamento hidrofóbico, estabilizando a quantidade restante de água em uma fase de óleo contínua. Neste caso, gotículas de água bem definidas contendo fluoresceína foram estabilizadas por caulinita marcada com rodamina como mostrado na **(Figura 25)**. Esse tipo de emulsão foi gerado porque apesar de haver uma maior quantidade de água na formulação total, há porém uma maior fração do componente hidrofóbico na fase de emulsão, o que faz com que o óleo de castanha do Brasil forme a fase contínua, como explicado na **Figura 26**.

Embora estas formulações apresentem frações de água superiores sobre o volume total, a região emulsionada ($f_{o/a} 0,25$) é predominantemente constituída pelo óleo e, o tipo de emulsão é A/O. Comparativamente, em $f_{o/a} 4,0$ apresenta quantidades de óleo superior à água, entretanto a fase emulsionada é constituída principalmente por água, assim a emulsão é O/A, conforme representado na **Figura 26**

As partículas de caulinita são hidrofóbicas, no entanto, na presença de ácidos graxos livres e tocoferóis, frações de esteróis e fosfolípidos presentes na fase oleosa, como demonstrado por Chunhienget al.,(2008), há algum aumento significativo do caráter hidrofóbico de partículas devido à adsorção física de compostos apolares na superfície da partícula. No entanto, com o aumento da proporção de óleo, a quantidade de compostos apolares aumentou consideravelmente, criando algum excesso de ácidos graxos livres na solução, bem com os ácidos graxos ajudando a estabilizar as emulsões O/A, como verificado no experimento com adição de ácido oleico. Neste ponto, a presença de ácidos graxos livres, fosfolípidos, tocoferol e frações de esteróis são de grande importância nestas emulsões, para auxiliar na estabilização da emulsão A/O

Em todas as amostras, a espessura da parede da gota, devido à adsorção das partículas, aumenta de acordo com a concentração de caulinita. É possível observar que as amostras preparadas com 0,15% exibem camadas finas da partícula, enquanto que a 1,0% a intensidade da caulinita na interface aumenta significativamente tanto para $f_{o/a} = 0,25$, quanto 4,0. Em particular, as amostras de $f_{o/a} = 0,25$ apresentaram regiões ricas em caulinita (Figura 25), principalmente

devido à baixa quantidade de fase oleosa, que faz com que a partícula se acumule e sature a interface. Além disso, o incremento da concentração de caulinita fez com que as gotículas da emulsão se tornassem mais esféricas e, portanto, mais estáveis. Como ocorreu nas concentrações de 0,6% e 1,0% para ambos $f_o / a = 0,25$ e 4,0, enquanto que as amostras preparadas com 0,15% de caulinita foram de forma predominantemente irregulares.

Curiosamente, as camadas de caulinita - especialmente em 0,6% e 1,15% - são compartimentadas em relação aos ambientes hidrófobos, de acordo com os resultados do AC aparente. Um efeito similar a Pickering foi observado anteriormente por Kpogbemabouet al. (2014) e Chen et al. (2017) que empregaram caulim e haloisita para estabilizar emulsões de A/O e relataram a adsorção e acumulação de sólidos tão finos dentro da fase de óleo (KPOGBEMABOU, 2014; CHEN *et al.*, 2017). A **Figura 26** ilustra a interface das gotículas e o possível tipo de emulsão formada.

FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE $F_{O/A} = 0,25$ (ESQUERDA) E 4,0 (DIREITA) EMULSÕES APÓS 24H CONTENDO 0,15% (TOPO), 0,6% (MEIO) E 1,0% (INFERIOR) DE CAULINITA.

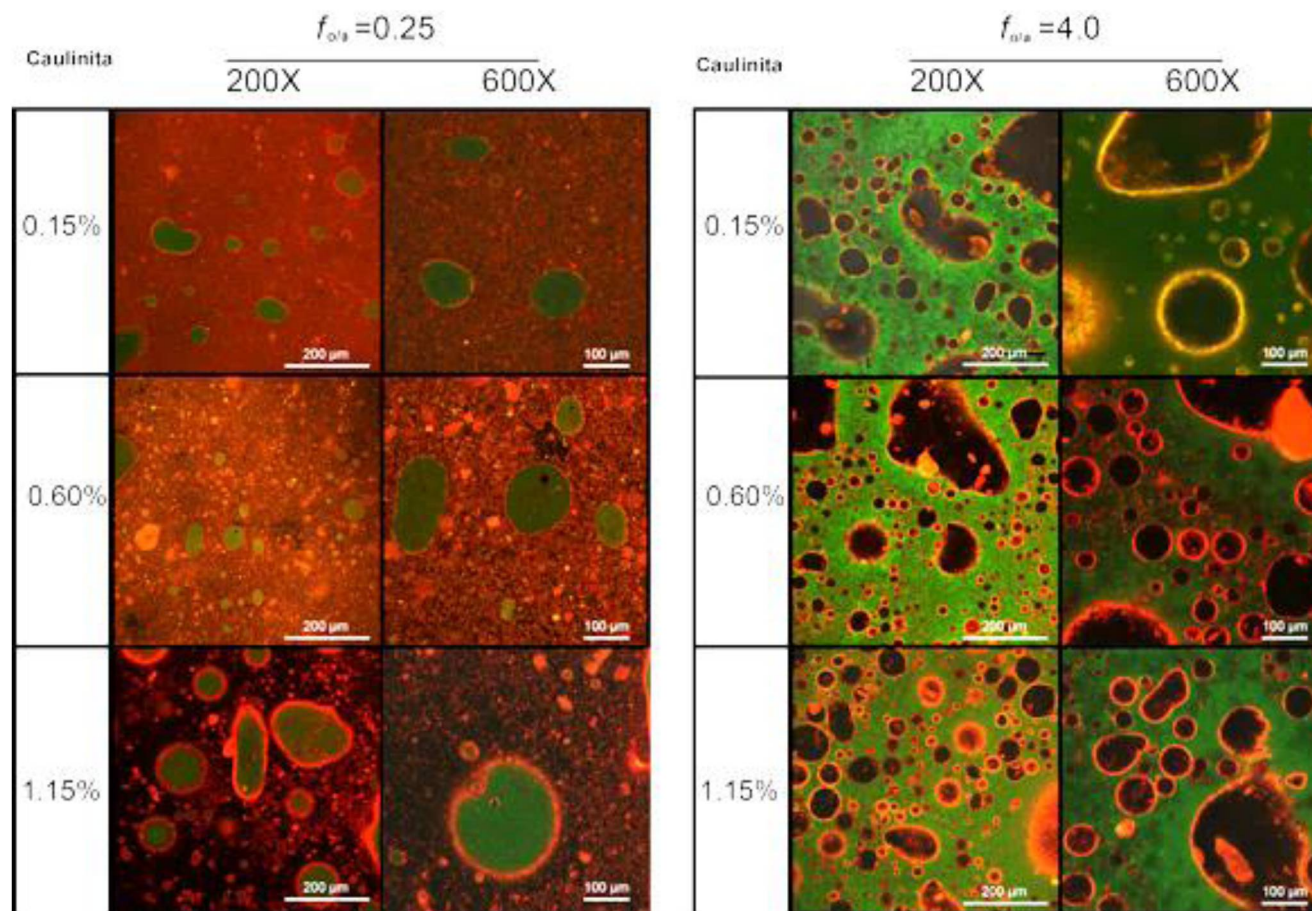
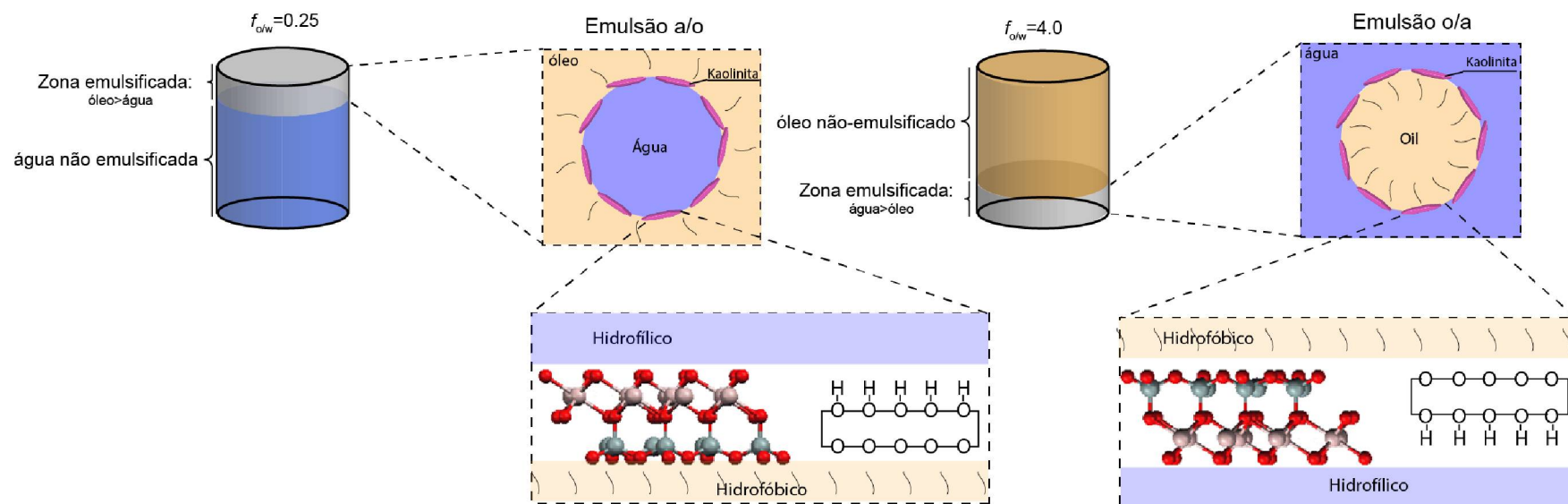


FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TIPO DE EMULSÃO FORMADA PARA $F_{O/A} = 0,25$ E $4,0$.



Como os sais são onipresentes em todos os tipos de emulsões e em geral facilita a formação de gotículas e proporciona a estabilidade, o comportamento das emulsões contendo óleo de castanha e caulinita foram também analisados na presença de NaCl em diferentes concentrações (0,01, 0,1 e 1,0 mol. L⁻¹).

A adição de sal às dispersões de caulinita diminui, em módulo, o potencial zeta e consequentemente gera agregados de partículas (**Figura 14**) (LEBEDEVA; FOGDEN, 2011). De fato, a análise de amostras preparadas com concentração fixa de caulinita de 1,0% em massa exibiu a presença de agregados para ambos os grupos $f_{o/a} = 0,25$ e 4,0, observada na **Figura 27**. Nesse caso, o NaCl causou um aumento significativo do potencial zeta da partícula: sem sal, o potencial zeta é -26 ± 4 mV e adicionando 0,01, 0,1 e 1 mol.L⁻¹ de NaCl, os valores aumentam para -12 ± 3 , $-2,5 \pm 1$ e $-0,2 \pm 1$ mV, respectivamente. Como resultado, a hidrofobicidade da caulinita tende a aumentar e a melhorar a molhabilidade em relação à fase oleosa.

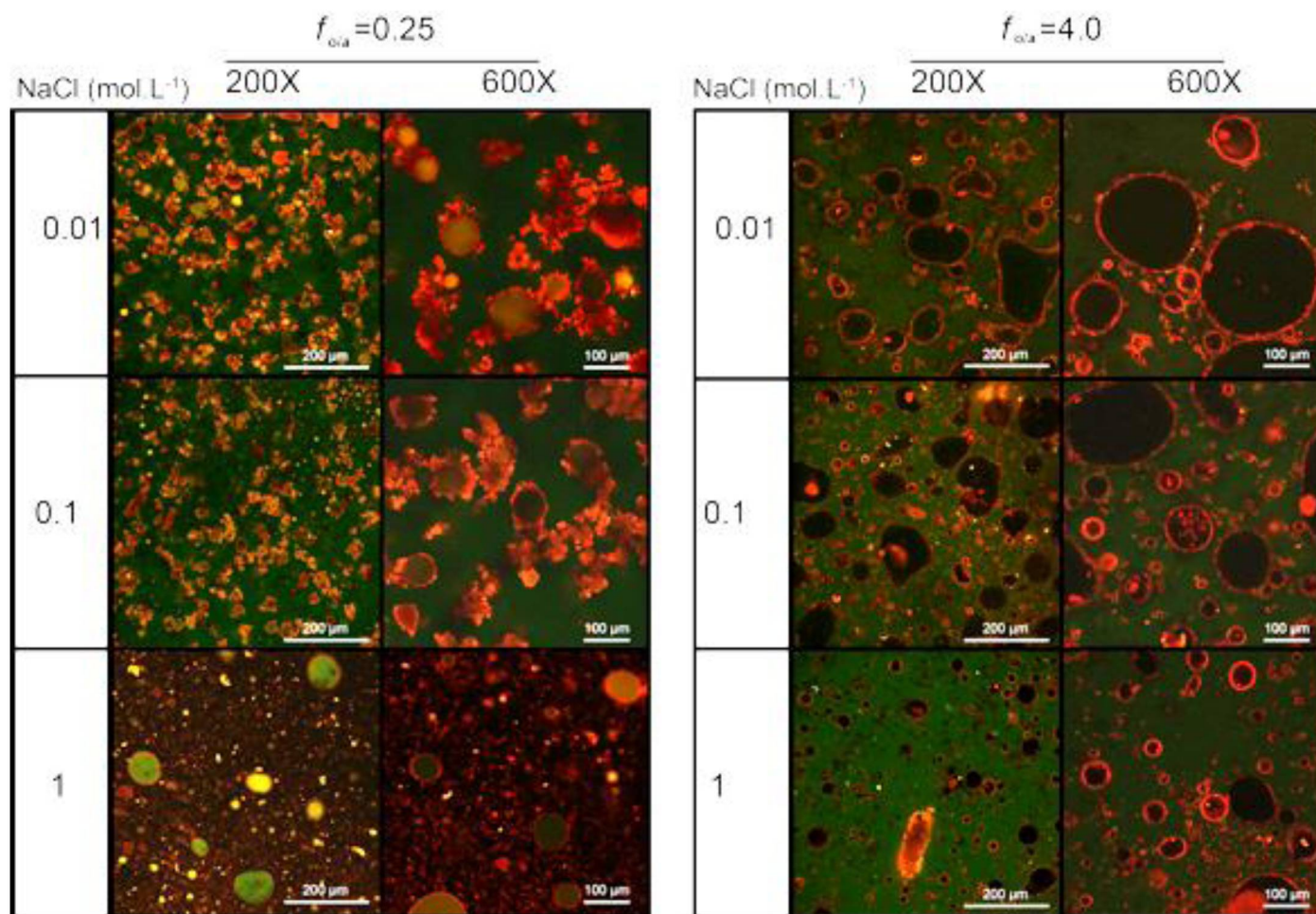
A presença de NaCl praticamente inibiu a formação de emulsões com baixa fração de óleo ($f_{o/a}$ 0,25), provavelmente devido a uma quantidade reduzida de óleo na formulação e devido à tendência das partículas de migrar para a fase oleosa. Aumentando a fração de óleo e com o aumento da força iônica no pH da emulsão (6,0), as partículas obtêm carga zero, isso faz com que não haja impedimento para que as partículas se agreguem, induzindo as emulsões de Pickering a perderem estabilidade.

O aumento da hidrofobicidade das partículas e a redução da estabilidade da emulsão, devido à redução do potencial repulsivo, são claramente observados na **Figura 27**.

O incremento da força iônica afetou a inversão da fase de emulsão. Com baixa fração de óleo ($f_{o/a}$ 0,25), e concentração de sal inferiores a 0,1 mol. L⁻¹ observaram emulsões de óleo em água. A fase contínua é a água com baixa força iônica. No entanto, também foi possível observar emulsões múltiplas com baixa fração de óleo, afetando diretamente o tipo de emulsão formada. O aumento na concentração de sal (1mol.L⁻¹), aumentou consideravelmente a hidrofobicidade das partículas e promoveu a formação de emulsões A/O.

Para $f_{o/a}$ 4.0, todas as emulsões são óleo em água, demonstrando que a presença de sal não tem efeito sobre a inversão de fase observada em água pura.

FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE FO / A 0,25 E 4,0 EMULSÕES APÓS 24H CONTENDO 1,0% EM MASSA DE CAULINITA E 0,01 MOL.L⁻¹ (TOPO), 0,1 MOL.L⁻¹ E 1,0 MOL.L⁻¹ E NACL



Assim, a adição de sal favoreceu o aumento da hidrofobicidade da partícula, e a redução da estabilidade da emulsão, devido à redução do potencial repulsivo.

Resultados semelhantes foram observados por Wang e Alvarado, (2011), verificaram que emulsões preparadas com óleo e salmoura, e argilas cauliniticas na estabilização, mostram que tanto a caulinita como a sílica promovem a estabilidade da emulsão. Além disso, a caulinita, com aproximadamente 1 μm de tamanho, estabiliza as emulsões melhor que as partículas de argilominerais maiores. Partículas de sílica de tamanho maior (5 μm) produziram emulsões mais estáveis do que partículas menores de sílica. Os resultados dos testes mostram que as partículas de argilominerais (no ponto isoelétrico) em pH baixo tornam-se menos eficazes na estabilização de emulsões, enquanto a sílica estabiliza as emulsões no ponto de carga zero (WANG; ALVARADO, 2011).

Simon et al., 2002 estudaram a adsorção de dois derivados de celulose comerciais neutros: hidroxietilcelulose e hidroxietilcelulose hidrofobicamente modificada em montmorilonita em água pura e em solução salina. Independentemente do polímero, a adsorção em argila é sempre maior em água pura do que em soluções iônica (SIMON *et al.*, 2002).

Semelhante aos resultados expostos aqui, o aumento da força iônica a um pH próximo de 6, reduziu a adsorção da caulinita em interfaces (LEBEDEVA; FOGDEN, 2010). Estes autores observaram que soluções de cloreto de cálcio mudam de uma adesão mais forte no intervalo 0,001-0,01 mol. L⁻¹ para uma adesão fraca a concentrações mais elevadas de sal. Para todas as misturas de cloretos de sódio e cálcio investigadas, uma força iônica total acima de 0.1 mol.L⁻¹ garante uma fraca adesão da caulinita às interfaces óleo água.

A adsorção de caulinita favoreceu uma organização estrutural mais estável da emulsão, adsorvendo-se de forma irreversível à superfície, conforme a energia de dessorção das partículas da interface.

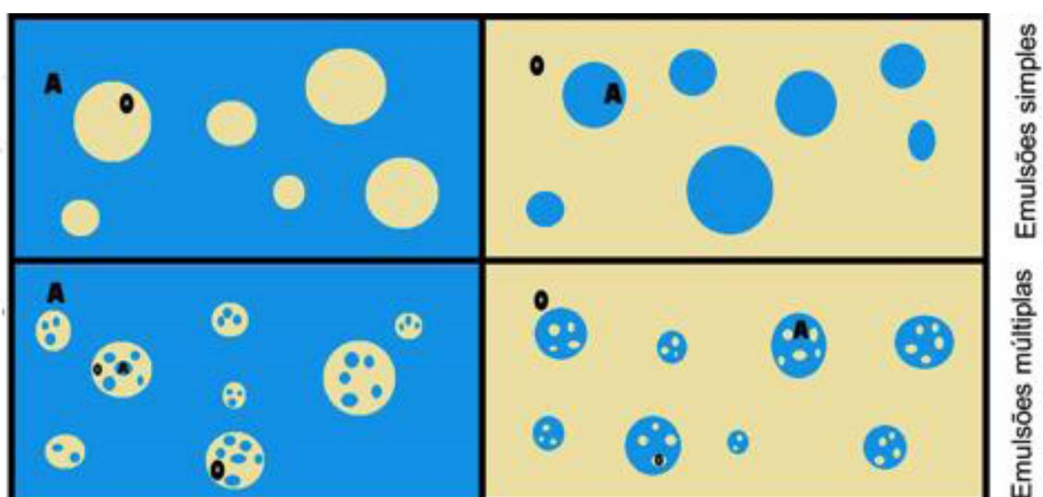
Entretanto, o modelo idealizado que envolve a estabilização de uma emulsão de Pickering por uma monocamada de partículas esféricas uniformes nem sempre é observado na prática. Arditty et al., (2005) e Horozov et al., (2005) descrevem que os sistemas emulsionados estabilizados por partículas podem estar organizados diferentemente da idealidade, e é comum encontrar gotículas que são estabilizadas através da adsorção de agregados de partículas, resultando

em outra disposição estrutural entre as gotículas. Tal arranjo consiste em uma rígida camada desordenada, uma rede de partículas, adsorvidas à interface óleo-água, com toda a estrutura agregada mantida em conjunto por forças atrativas entre as partículas (ARDITTY *et al.*, 2005; HOROZOV *et al.*, 2005). Isso pode ocorrer porque as partículas são altamente polidispersas ou ainda mesmo após a homogeneização e tratamentos com ultrassom é difícil de conseguir experimentalmente, o que pode justificar os agregados coloidais observados na superfície das emulsões.

Para entender o que ocorre nesse intervalo de tempo, as emulsões nas frações $f_{o/a}$ 0,25, $f_{o/a}$ 1,0 e $f_{o/a}$ 4,0 foram monitoradas ao longo de 20 horas.

Existem duas morfologias ou tipos de emulsão simples, O/A e A/O, que representam respectivamente à dispersão de gotas de óleo em água e vice-versa. Essas morfologias podem ser encontradas ao mesmo tempo em uma emulsão, chamada emulsão múltipla ou dupla, que pode ser considerada como uma emulsão dentro de uma emulsão. Existem também dois tipos de emulsões múltiplas, isto é, o/A/O e a/O/A, na qual a letra minúscula indica a fase mais interna (**Figura 28**). As gotas dispersas se juntam para se tornar a fase contínua, e o que era a fase contínua fica disperso como gotas (SALAGER *et al.*, 2000).

FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE EMULSÕES MÚLTIPAS E EMULSÕES SIMPLES, ONDE A SE REFERE A COMPONENTE POLAR E O AO COMPONENTE APOLAR.



Fonte: A autora, 2018

A formação de emulsões múltiplas e inversões de fase é a consequência de um conflito de formulação e composição. As emulsões múltiplas se formam quando parte da fase contínua é incorporada como gotas dentro das gotas dispersa. Isso ocorre porque os sistemas são preparados com proporções extremas na razão água/óleo, assim não existe quantidade suficiente para torná-la a fase contínua, desta forma é o líquido com a maior fração de volume que se torna a fase contínua, exceção à regra de Bancroft, que diz, que a fase contínua da emulsão é a fase para a qual o surfactante tem maior afinidade (BANCROFT, 1912).

Os dois principais mecanismos de inversão de fases em emulsão são: inversão catastrófica e inversão transicional. Na inversão catastrófica a adição “excessiva” da fase interna, resulta em um aumento no tamanho ou mesmo no número de gotas, que acabam tocando-se e coalescendo para se tornar a nova fase externa, fenômeno observado nas **Figuras 29 e 30**. Tal efeito é devido à alteração de fração de óleo, que como consequência ocorre também uma mudança na quantidade de ácidos graxos que auxiliam na estabilização. Outro fenômeno que contribui para a instabilidade da emulsão é o amadurecimento Ostwald. Isso envolve gotículas menores ($<1\ \mu\text{m}$) desaparecendo à custa do crescimento de gotículas maiores ($>1\ \mu\text{m}$) (DICKINSON, 2009),

Fica evidente que com poucos minutos, para o F_o/a de 1,0 (**Figura 29**) as partículas migram para a fase oleosa, formando grandes agregados nesta fase. Adicionalmente, nos primeiros tempos observa-se a formação de emulsões múltiplas. Para f_o/a 4,0 (**Figura 30**) também observa-se um crescimento da fase dispersa. Observa-se aqui que já nos tempos iniciais as emulsões são do tipo água em óleo, como esperado. Entretanto, fica evidente que o aumento do volume da fase dispersa também culminará com uma inversão de fase. Claramente, isso é compatível com os ensaios de condutividade, no tempo 0, em que a inversão de fase catastrófica ainda não ocorre (**Figura 24**)

FIGURA 29 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE F_{O/A} 1,0 CONTENDO 1,0% (M/M) DE CAULINITA AO LONGO DE 20 HORAS.

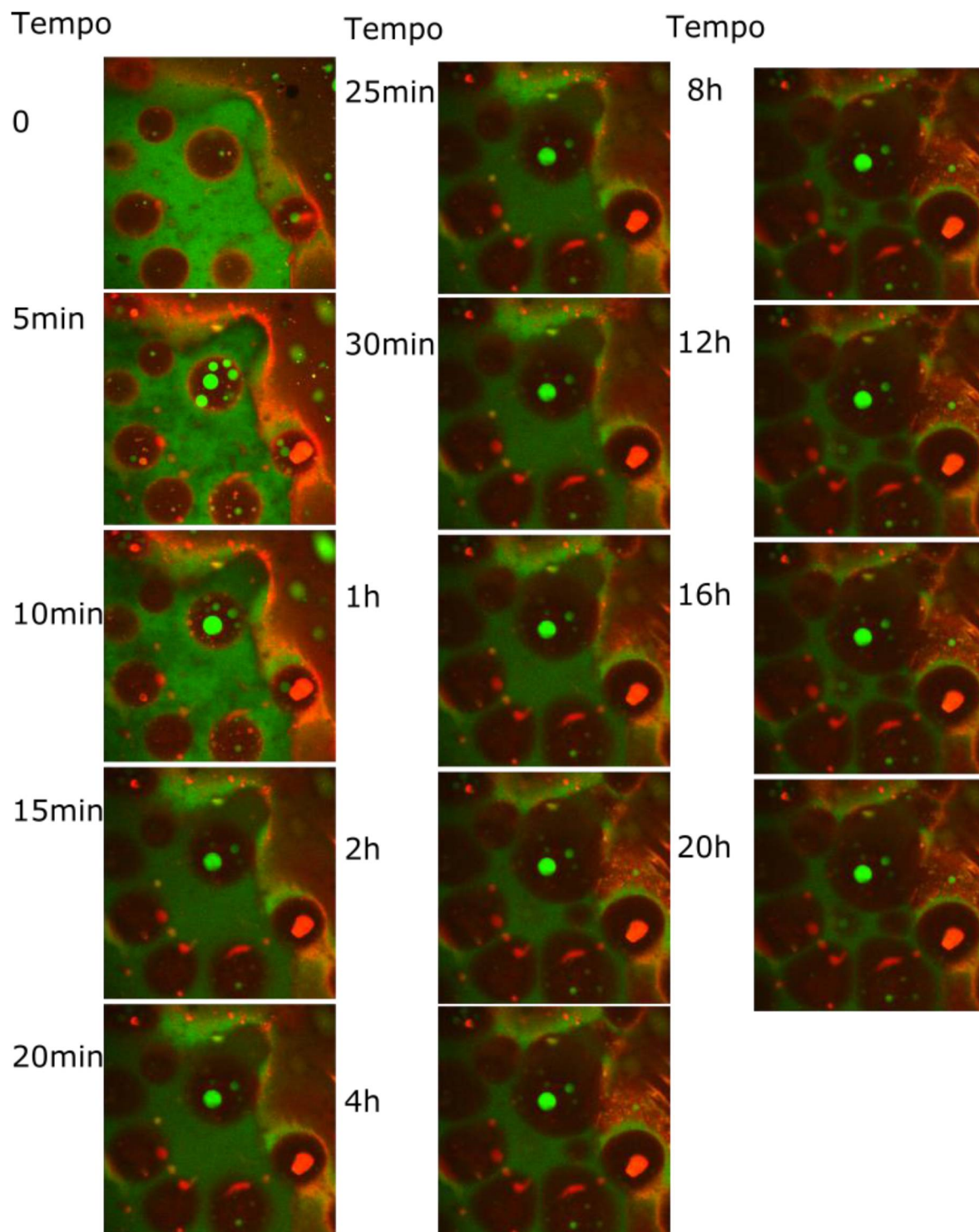
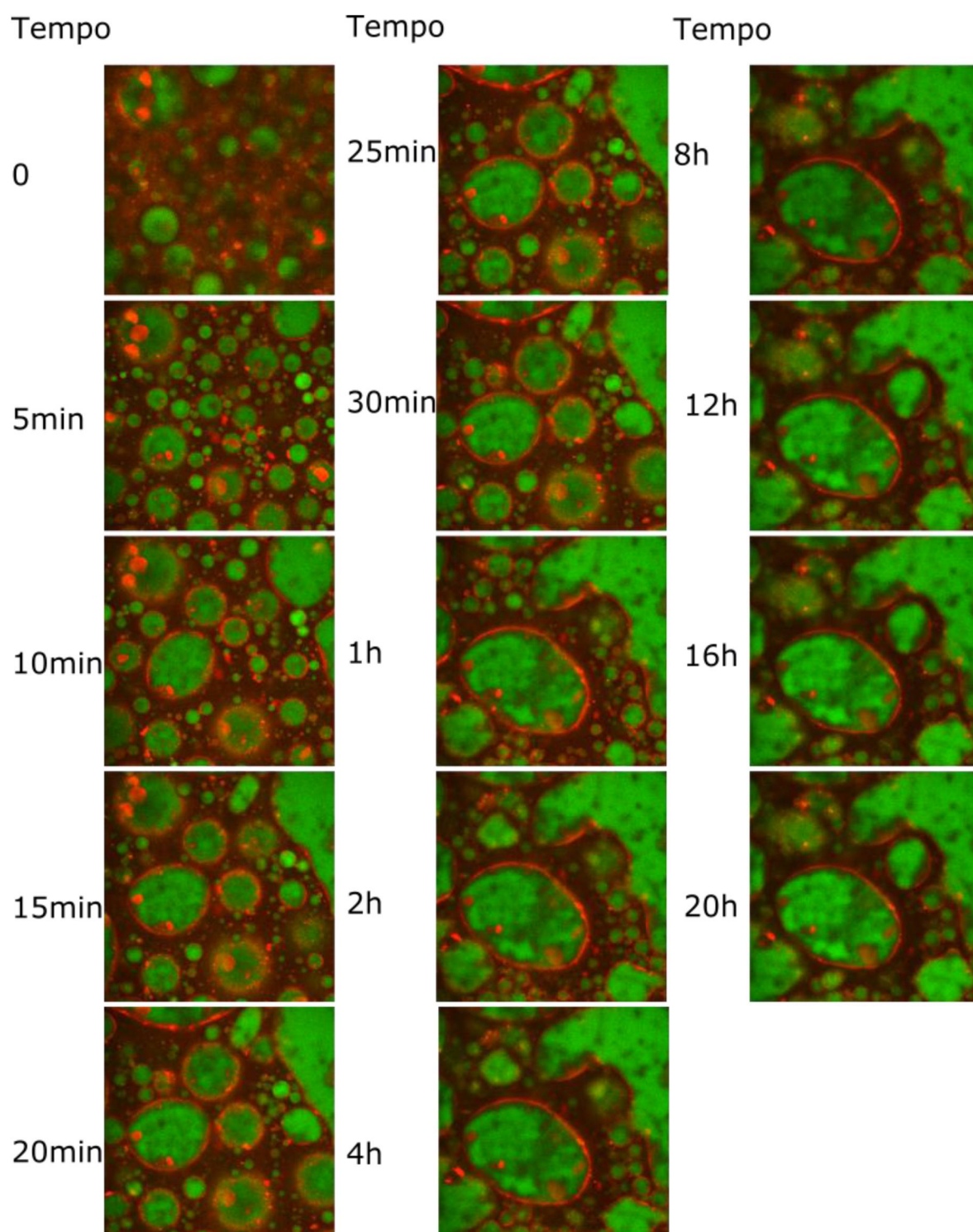


FIGURA 30 - IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE FO/A 4,0 CONTENDO 1,0% EM MASSA DE CAULINITA AO LONGO DE 20 HORAS.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A caulinita foi caracterizada por Espectroscopia na região do Infravermelho e o espectro mostrou transmitâncias característicos do argilomineral e a ausência de demais picos sugere a pureza do material. Os resultados, em conjunto com DRX, demonstraram a ausência de contaminantes na amostra. A análise de microscopia eletrônica de varredura, demonstrou uma heterogeneidade nos tamanhos das partículas, as imagens revelaram a presença de plaquetas e folhetos de caulinita parcialmente delaminadas com um intervalo de tamanho de 200 nm até 3 μ m. Os resultados de ângulo de contato revelaram uma partícula de Janus, com natureza tanto hidrofóbica e hidrofílica da caulinita.

O óleo de castanha do Brasil utilizado nos experimentos, devido à presença de ácidos graxos livres, e uma grande fração de ácidos oleico, linoleico e saturados esterificados, apresentou modulação da emulsão formada, modificando a polaridade da caulinita.

Nas condições do experimento realizado a goma guar não contribuiu para a estabilização das emulsões e a caulinita estabilizou emulsões de óleo de castanha do Brasil e água, formando as emulsões de Pickering. Na presença de óleo mineral a caulinita não é capaz de formar emulsão, a menos que frações de ácidos graxos livres sejam adicionados à amostra. Os componentes presentes no óleo de castanha do Brasil, como ácido oleico e ácido graxo livre favorecem a formação de emulsão, funcionando como um surfactante natural. Com base nisso, as emulsões de Pickering podem ser afetadas pelo tipo de fase oleosa utilizada, produzindo diferentes tipos de emulsões em função de componentes auto-emulsionáveis.

A microscopia confocal mostrou as partículas adsorvidas na interface óleo/água, a adsorção é mais eficiente com o aumento da concentração de caulinita. As formulações de emulsões com óleo de castanha do Brasil contendo diferentes forças iônicas favoreceu o aumento da hidrofobicidade da partícula, e a redução da estabilidade da emulsão, devido à redução do potencial repulsivo. Há adicionalmente, uma inversão de fases catastrófica nas emulsões de óleo de castanha do Brasil e água com caulinita, que ocorre já nas primeiras horas do experimento.

Assim, a caulinita pode ser considerada como uma partícula potencial para estabilização de emulsões óleo/água, quando há presença de surfactantes livres.

7. REFERENCIAS

ADAMS, M.; FRADEN, S. Phase behavior of mixtures of rods (tobacco mosaic virus) and spheres (polyethylene oxide, bovine serum albumin). **Biophysical Journal**. v. 74, n. 1, p. 669-677, 1998.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília: ANVISA, 2004. 52 p. (Séries Temáticas, v.1)

Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/public/series/cosmeticos.pdf>>

ALMEIDA, S.P. et al. Cerrado: espécies vegetais úteis. **Planaltina: EMBRAPA-CPAC**, 1998. 464p.

AL HADABI, I.; SASAKI, K.; SUGAI, Y. Effect of Kaolinite on Water-in-Oil Emulsion Formed by Steam Injection during Tertiary Oil Recovery: A Case Study of an Omani Heavy Oil Sandstone Reservoir with a High Kaolinite Sludge Content. **Energy & Fuels**. v. 30, n. 12, p. 10917-10924, 2016.

AKIO, K.; TETSUYA, F.; NAOTOSHI, M.; KUNIIHIKO, K. Determination of Emulsifying Properties of Some Proteins by Conductivity Measurements. **Journal of Food Science**. v. 50, n. 1, p. 56-58, 1985.

ALLOUCHE, J.; TYRODE, E.; SADTLER, V.; CHOPLIN, L.; SALAGER, J.-L. Simultaneous Conductivity and Viscosity Measurements as a Technique To Track Emulsion Inversion by the Phase-Inversion-Temperature Method. **Langmuir**. v. 20, n. 6, p. 2134-2140, 2004.

ARAÚJO, J. C. D.; ASSIS, J. T. D.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x. **Matéria** (Rio de Janeiro). v. 11, n. p. 361-371, 2006

ARDITTY, S.; SCHMITT, V.; LEQUEUX, F.; LEAL-CALDERON, F. Interfacial properties in solid-stabilized emulsions. **The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems**. v. 44, n. 3, p. 381-393, 2005.

AVENA, M. J.; MARISCAL, M. M.; DE PAULI, C. P. Proton binding at clay surfaces in water. **Applied Clay Science**. v. 24, n. 1-2, p. 3-9, 2003.

AWAD, M. E.; LÓPEZ-GALINDO, A.; SETTI, M.; EL-RAHMANY, M. M.; IBORRA, C. V. Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 533, n. 1, p. 34-48, 2017.

BANCROFT, W. D. The Theory of Emulsification, V. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 17, n. 6, p. 501-519, 1912.

BANTIGNIES, J.-L.; CARTIER DIT MOULIN, C.; DEXPERT, H. Wettability Contrasts in Kaolinite and Illite Clays : Characterization by Infrared and X-ray Absorption Spectroscopies. **Journal de Physique IV Colloque**. v. 7, n. C2, p. C2-867-C862-869, 1997.

BARBOSA, M.A.M.; MORET, A.S. **Revista Gestão Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 4, n. 2, p. 413 – 428, out. 2015/mar. 2016

BARISON, A.; PEREIRA DA SILVA, C. W.; CAMPOS, F. R.; SIMONELLI, F.; LENZ, C. A.; FERREIRA, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**. v. 48, n. 8, p. 642-650, 2010.

BECK, S.; MÉTHOT, M.; BOUCHARD, J. General procedure for determining cellulose nanocrystal sulfate half-ester content by conductometric titration. **Cellulose**. v. 22, n. 1, p. 101-116, 2015.

BHATTACHARYYA, K. G.; SENGUPTA, S.; SARMA, G. K. Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. **Applied Clay Science**. v. 99, n. Supplement C, p. 7-17, 2014.

BINKS, B. P.; CLINT, J. H. Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions. **Langmuir**. v. 18, n. 4, p. 1270-1273, 2002.

BINKS, B. P.; FLETCHER, P. D. I. Particles Adsorbed at the Oil-Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and “Janus” Particles. **Langmuir**. v. 17, n. 16, p. 4708-4710, 2001.

BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. **Colloidal Particles at Liquid Interfaces**. 2008.

BINKS, B. P.; TYOWUA, A. T. Oil-in-oil emulsions stabilised solely by solid particles. **Soft Matter**. v. 12, n. 3, p. 876-887, 2016.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2014. 141 p.: il.; 29 cm. ISSN 0101 2053 Inclui bibliografia. 1. Economia Mineral. 2. Estatística Mineral. I. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. II. Título. III. Série.

BRINDLEY, G. W.; BRADLEY, W. F.; GROUP, M. S. C. M. **The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**. Mineralogical Society, Clay Minerals Group, 1951.

CAPRON, I.; CATHALA, B. Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**. v. 14, n. 2, p. 291-296, 2013.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. D.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**. v. 49, n. p. 237-244, 2003.

CHANG, J. C.; GUTENMANN, W. H.; REID, C. M.; LISK, D. J. Selenium content of Brazil nuts from two geographic locations in Brazil. **Chemosphere**. v. 30, n. 4, p. 801-802, 1995.

CHAVES, M. H.; BARBOSA, A. S.; MOITA NETO, J. M.; AUED-PIMENTEL, S.; LAGO, J. H. G. Caracterização química do óleo da amêndoa de *Sterculia striata* St. Hil. et Naud. **Química Nova**. v. 27, n. p. 404-408, 2004.

CHEN, Q.; STRICEK, I.; GRAY, M. R.; LIU, Q. Influence of hydrophobicity distribution of particle mixtures on emulsion stabilization. **Journal of colloid and interface science**. v. 491, n. p. 179-189, 2017.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 439, n. p. 23-34, 2013.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 439, n. 0, p. 23-34, 2013.

CHRISTENSEN, B. T. (1992). Physical Fractionation of Soil and Organic Matter in Primary Particle Size and Density Separates. **Advances in Soil Science**. STEWART, B. A. New York, NY, Springer New York: 1-90.

CHUNHIENG, T.; HAFIDI, A.; PIOCH, D.; BROCHIER, J.; DIDIER, M. Detailed study of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil micro-compounds: phospholipids, tocopherols and sterols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 19, n. p. 1374-1380, 2008.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**. v. 17, n. 1, p. 25-39, 2003.

DICKINSON, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. **Food Hydrocolloids**. v. 23, n. 6, p. 1473-1482, 2009.

DICKINSON, E. Food emulsions and foams: Stabilization by particles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**. v. 15, n. 1-2, p. 40-49, 2010.

DNPM - **Sumário Mineral de 2001** - Disponível em <dnpm.gov.br>

DNPM - **Sumário Mineral de 2014** - Disponível em <dnpm.gov.br>

DNPM - **Sumário Mineral de 2015** - Disponível em <dnpm.gov.br>

DNPM - **Sumário Mineral de 2018** - Disponível em <dnpm.gov.br>

EFFENDY, I.; MAIBACH, H. I. Surfactants and experimental irritant contact dermatitis. **Contact Dermatitis**. v. 33, n. 4, p. 217-225, 1995.

ERÇELEBI, E. A.; IBANOĞLU, E. Rheological properties of whey protein isolate stabilized emulsions with pectin and guar gum. **European Food Research and Technology**. v. 229, n. 2, p. 281-286, 2009.

ESCOBAL, J.; ALDANA, U. Are Nontimber Forest Products the Antidote to Rainforest Degradation? Brazil Nut Extraction in Madre De Dios, Peru. **World Development**. v. 31, n. 11, p. 1873-1887, 2003.

FINKLE, P.; DRAPER, H. D.; HILDEBRAND, J. H. THE THEORY OF EMULSIFICATION¹. **Journal of the American Chemical Society**. v. 45, n. 12, p. 2780-2788, 1923.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. D.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. v. 58, n. p. 627-646, 2001.

FRANCO, F.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 274, n. 1, p. 107-117, 2004.

GARDOLINSKI, J. E.; RAMOS, L. P.; DE SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Intercalation of Benzamide into Kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 221, n. 2, p. 284-290, 2000.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**. v. 24, n. p. 761-767, 2001

GLASER, N.; ADAMS, D. J.; BÖKER, A.; KRAUSCH, G. Janus Particles at Liquid-Liquid Interfaces. **Langmuir**. v. 22, n. 12, p. 5227-5229, 2006.

GRIM, E. R. **Clay Mineralogy**. 1 ed., New York: McGraw-Hill Book Company, INC., 1953

GU, G.; ZHOU, Z.; XU, Z.; MASLIYAH, J. H. Role of fine kaolinite clay in toluene-diluted bitumen/water emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 215, n. 1-3, p. 141-153, 2003.

GUILLOT, S.; BERGAYA, F.; DE AZEVEDO, C.; WARMONT, F.; TRANCHANT, J.-F. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 333, n. 2, p. 563-569, 2009.

GUPTA, V.; HAMPTON, M. A.; STOKES, J. R.; NGUYEN, A. V.; MILLER, J. D. Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 359, n. 1, p. 95-103, 2011.

GUPTA, V.; MILLER, J. D. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 344, n. 2, p. 362-371, 2010.

HALL-MANNING, T. J.; HOLLAND, G. H.; RENNIE, G.; REVELL, P.; HINES, J.; BARRATT, M. D.; BASKETTER, D. A. Skin irritation potential of mixed surfactant systems. **Food and Chemical Toxicology**. v. 36, n. 3, p. 233-238, 1998.

HIDALGO, F. J.; GÓMEZ, G.; NAVARRO, J. L.; ZAMORA, R. Oil Stability Prediction by High-Resolution ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, n. 21, p. 5825-5831, 2002.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**. v. 14, n. 12, p. 499-506, 2003.

HOROZOV, T. S.; AVEYARD, R.; CLINT, J. H.; NEUMANN, B. Particle Zips: Vertical Emulsion Films with Particle Monolayers at Their Surfaces. **Langmuir**. v. 21, n. 6, p. 2330-2341, 2005.

HUBADILLAH, S. K.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; GANI, P. Effect of kaolin particle size and loading on the characteristics of kaolin ceramic support prepared via phase inversion technique. **Journal of Asian Ceramic Societies**. v. 4, n. 2, p. 164-177, 2016.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2014-2015**

IKEM, V. O.; MENNER, A.; BISMARCK, A. Tailoring the mechanical performance of highly permeable macroporous polymers synthesized via Pickering emulsion templating. **Soft Matter**. v. 7, n. 14, p. 6571-6577, 2011.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. templating. **Soft Matter**. v. 7, n. 14, p. 6571-6577, 2011

JIANG, T.; HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A. Characterization of Kaolinite ζ Potential for Interpretation of Wettability Alteration in Diluted Bitumen Emulsion Separation. **Energy & Fuels**. v. 24, n. 4, p. 2350-2360, 2010.

KALASHNIKOVA, I.; BIZOT, H.; CATHALA, B.; CAPRON, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. **Biomacromolecules**. v. 13, n. 1, p. 267-275, 2011.

KAMOGAWA, K.; AKATSUKA, H.; MATSUMOTO, M.; YOKOYAMA, S.; SAKAI, T.; SAKAI, H.; ABE, M. Surfactant-free O/W emulsion formation of oleic acid and its esters with ultrasonic dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 180, n. 1, p. 41-53, 2001.

KHAN, T. A.; DAHIYA, S.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**. v. 69, n. Supplement C, p. 58-66, 2012.

KHAWMEE, K.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SINGH, B. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**. v. 192, n. p. 120-131, 2013.

KPOGBEMABOU, D. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. v. 463, n. p. pp. 85-92-2014 v.2463, 2014.

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**. v. 14, n. 1-3, p. 83-103, 1999.

LEBEDEVA, E. V.; FOGDEN, A. Adhesion of Oil to Kaolinite in Water. **Environmental Science & Technology**. v. 44, n. 24, p. 9470-9475, 2010.

LEBEDEVA, E. V.; FOGDEN, A. Wettability alteration of kaolinite exposed to crude oil in salt solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 377, n. 1, p. 115-122, 2011.

LIU, J.; WANG, X.; LIN, C.-L.; MILLER, J. D. Significance of particle aggregation in the reverse flotation of kaolinite from bauxite ore. **Minerals Engineering**. v. 78, n. p. 58-65, 2015.

LUZ, A. B e LINS, F. A. F. Rochas & Minerais Industriais/2.Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990 p.: il. 1. **Minerais industriais 2. Rochas 3. Geologia econômica. I.** Centro de Tecnologia Mineral. II. Luz, Adão B. (Ed.). III. Lins, Fernando A.F. (Ed.). ISBN 978-85-61121-37-2 CDD 553-40972, disponível em <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/outras-publicacoes>>

MELO, V. D. F.; WYPYCH, F. (2009). VII - CAULINITA E HALOISITA. **Química e Mineralogia do Solo**. SOLO, S. B. D. C. D. 1º.

MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Guar gum: processing, properties and food applications—A Review. **Journal of Food Science and Technology**. v. 51, n. 3, p. 409-418, 2014.

NEIRYNCK, N.; VAN LENT, K.; DEWETTINCK, K.; VAN DER MEEREN, P. Influence of pH and biopolymer ratio on sodium caseinate—guar gum interactions in aqueous solutions and in O/W emulsions. **Food Hydrocolloids**. v. 21, n. 5, p. 862-869, 2007.

PANDA, A. K.; MISHRA, B. G.; MISHRA, D. K.; SINGH, R. K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 363, n. 1–3, p. 98-104, 2010.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**. v. 32, n. p. 337-347, 1973.

RAMSDEN, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation). -- Preliminary Account. **Proceedings of the Royal Society of London**. v. 72, n. 477-486, p. 156-164, 1903.

RAMSDEN, W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation).—Preliminary account. **Proceedings of the Royal Society of London**. v. 72, n. 477-486, p. 156-164, 1904.

ROBINS, M. M. (1991). Effect of Polysaccharide on Flocculation and Creaming in Oil-in-Water Emulsions. **Microemulsions and Emulsions in Foods, American Chemical Society**. 448: 230-246.

RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; MACHADO, N. T. Phase equilibrium measurements of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) oil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 34, n. 2, p. 223-229, 2005.

SAIKIA, N. J.; BHARALI, D. J.; SENGUPTA, P.; BORDOLOI, D.; GOSWAMEE, R. L.; SAIKIA, P. C.; BORTHAKUR, P. C. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. **Applied Clay Science**. v. 24, n. 1-2, p. 93-103, 2003.

SALAGER, J.-L.; MÁRQUEZ, L.; PEÑA, A. A.; RONDÓN, M.; SILVA, F.; TYRODE, E. Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 39, n. 8, p. 2665-2676, 2000.

SANTOS, O. V.; CORRÊA, N. C. F.; CARVALHO, R. N.; COSTA, C. E. F.; LANNES, S. C. S. Yield, nutritional quality, and thermal-oxidative stability of Brazil nut oil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) obtained by supercritical extraction. **Journal of Food Engineering**. v. 117, n. 4, p. 499-504, 2013.

SCHRADER, M. E. Young-Dupre Revisited. **Langmuir**. v. 11, n. 9, p. 3585-3589, 1995.

SCROTH, B. K.; SPOSITO, G. Surface charge properties of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**. v. 45, n. 1, p. 85-91, 1997

SHANG, J.; FLURY, M.; HARSH, J. B.; ZOLLARS, R. L. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 328, n. 2, p. 299-307, 2008.

SIMON, S.; LE CERF, D.; PICTON, L.; MULLER, G. Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: A SEC-MALLS study of molar masses influence. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 203, n. 1-3, p. 77-86, 2002.

SONG, W.; KOVSCEK, A. R. Functionalization of micromodels with kaolinite for investigation of low salinity oil-recovery processes. **Lab on a Chip**. v. 15, n. 16, p. 3314-3325, 2015.

TADROS, T. F. (2013). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. **Emulsion Formation and Stability**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 1-75.

TAN, S.-Y.; TABOR, R. F.; ONG, L.; STEVENS, G. W.; DAGASTINE, R. R. Nano-mechanical properties of clay-armoured emulsion droplets. **Soft Matter**. v. 8, n. 11, p. 3112-3121, 2012.

TENNEY, C. M.; CYGAN, R. T. Molecular Simulation of Carbon Dioxide, Brine, and Clay Mineral Interactions and Determination of Contact Angles. **Environmental Science & Technology**. v. 48, n. 3, p. 2035-2042, 2014.

THOMBARE, N.; JHA, U.; MISHRA, S.; SIDDIQUI, M. Z. Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 88, n. p. 361-372, 2016.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. **Applied Clay Science**. v. 34, n. 1, p. 105-124, 2006.

UNDERWOOD, T.; ERASTOVA, V.; GREENWELL, H. C. Wetting Effects and Molecular Adsorption at Hydrated Kaolinite Clay Mineral Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 120, n. 21, p. 11433-11449, 2016.

VAN RAIJ, B.; PEECH, M. Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics1. **Soil Science Society of America Journal**. v. 36, n. 4, p. 587-593, 1972.

VLAHOV, G.; CHEPKWONY, P. K.; NDALUT, P. K. ¹³C NMR Characterization of Triacylglycerols of Moringa oleifera Seed Oil: An "Oleic-Vaccenic Acid" Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, n. 5, p. 970-975, 2002.

WALTHER, A.; MÜLLER, A. H. E. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 113, n. 7, p. 5194-5261, 2013.

WANG, J.; YANG, F.; TAN, J.; LIU, G.; XU, J.; SUN, D. Pickering Emulsions Stabilized by a Lipophilic Surfactant and Hydrophilic Platelike Particles. **Langmuir**. v. 26, n. 8, p. 5397-5404, 2009.

WANG, X.; ALVARADO, V. Kaolinite and Silica Dispersions in Low-Salinity Environments: Impact on a Water-in-Crude Oil Emulsion Stability. **Energies**. v. 4, n. 10, p. 1763, 2011.

WHITTAKER, H. EFFECT OF PARTICLE SIZE ON PLASTICITY OF KAOLINITE*. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 22, n. 1-12, p. 16-23, 1939.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. 1 ed., Amsterdam: Elsevier, 2004

YAN, N.; MASLIYAH, J. H. Adsorption and Desorption of Clay Particles at the Oil-Water Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 168, n. 2, p. 386-392, 1994.

YAN, N.; MASLIYAH, J. H. Characterization and demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions Part 1. Partitioning of clay particles and preparation of emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 96, n. 3, p. 229-242, 1995.

YAN, N.; MASLIYAH, J. H. Creaming Behavior of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 36, n. 4, p. 1122-1129, 1997.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: A review. **LWT - Food Science and Technology**. v. 42, n. 10, p. 1573-1580, 2009.

YIN, X.; GUPTA, V.; DU, H.; WANG, X.; MILLER, J. D. Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 179, n. Supplement C, p. 43-50, 2012.

ZHANG LM, ZHOU JF, HUI PS. A comparative study on viscosity behavior of water-soluble chemically modified guar gum derivatives with different functional lateral groups. **J Sci Food Agric**. 2005; v. 85 p. 2638–2644.

ANEXO 1**ARTIGOS SUBMETIDOS E PUBLICADOS NO PERÍODO**

DE FREITAS, R. A.; WOEHL, M. A.; KAMINSKI, G. A. T.; DA SILVA, R.; SIERAKOWSKI, M. R. Rheological description of the interaction of xyloglucan and starches: effect of the amylose content in starches. **CyTA - Journal of Food**. v. 13, n. 2, p. 235-242, 2015.

SILVA, R. D.; SIERAKOWSKI, M. R.; BASSANI, H. P.; ZAWADZKI, S. F.; PIRICH, C. L.; ONO, L.; DE FREITAS, R. A. Hydrophilicity improvement of mercerized bacterial cellulose films by polyethylene glycol graft. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 86, n. p. 599-605, 2016.

PICHETH, G. F.; PIRICH, C. L.; SIERAKOWSKI, M. R.; WOEHL, M. A.; SAKAKIBARA, C. N.; DE SOUZA, C. F.; MARTIN, A. A.; DA SILVA, R.; DE FREITAS, R. A. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 104, n. p. 97-106, 2017.

DA SILVA, R.; KUCZERA, T.; PICHETH, G.; MENEZES, L.; WYPYCH, F.; DE FREITAS, R. **Pickering emulsions formation using kaolinite and Brazil nut oil: particle hydrophobicity and oil self emulsion effect**. v. 39, n. p. 901-910, 2018.